

UNIVERSITÄT ROSTOCK

**Neue Tetracyanidoborat-Salze zwei-
und dreiwertiger Metallkationen:
Synthesen, Strukturen und
Eigenschaften**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Antje Siegesmund, geb. am 31. März 1990 in Schwerin
aus Rostock

Rostock, 26. Januar 2018

Vollständiger Abdruck der von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaft genehmigten Dissertation, welche von Januar 2014 bis Dezember 2017 bei Prof. Dr. Martin Köckerling im Arbeitskreis Anorganische Festkörperchemie angefertigt wurde.

1. Gutachter:

Prof. Dr. habil. M. Köckerling, Universität Rostock, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

2. Gutachter:

Prof. Dr. habil. W. Seidel, Universität Rostock, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Jahr der Einreichung: 2018

Jahr der Verteidigung: 2018

*Dream big,
work hard,
and don't be an asshole!*
Mike Shinoda

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Synthesen und Charakterisierungen 16 neuer Tetracyanidoboratsalze ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$), einer neuen Bis(trifluoromethylsulfonyl)amidverbindung ($(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$) sowie zweier Mischsalze, welche jeweils ein Tetracyandioborat- und ein Bis(trifluoromethylsulfonyl)amidanion enthalten, dargelegt. Dabei werden die Verbindungen in die bestehende Material- und Koordinationsforschung mit schwach koordinierenden Anionen (z. B. $[\text{M}(\text{CN})_4]^-$ ($M = \text{Ni}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Co}^{3+}$), $[\text{BH}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{BPh}_4]^-$, $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$) eingeordnet, mit diesen verglichen und diskutiert. Als wichtigste Charakterisierungsmethode diente dabei die Einkristallröntgenstrukturanalyse, deren Ergebnisse mit Hilfe spektroskopischer Analysen (IR(ATR), RAMAN, NMR, ICP-OES), Pulverröntgen- sowie der Elementaranalysen validiert werden. Des Weiteren wurden Rietveld-Verfeinerungen zur Bestimmung der Phasenreinheit, Berechnungen von Hohlraumvolumina in den Kristallstrukturen und DFT-Rechnungen zur unterstützenden Auswertung experimentell aufgenommener Analysen angefertigt. Die thermischen und hygroskopischen Eigenschaften der neuen Salze wurden über Dynamische Differenzkalometrie-, Thermogravimetrischen- und Infrarot-spektroskopischen Messungen ermittelt. Die Bestimmung der Löslichkeiten erfolgte über Verdampfungsversuche qualitativ.

Bei den isostrukturellen Salzen $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ ($M = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ und In^{3+}) handelt es sich um die ersten Tetracyanidoboratsalze mit dreiwertigen Hauptgruppenmetallkationen, welche sich durch isoliert vorliegende Ionen auszeichnen. Aus den Eigenschaftsuntersuchungen geht hervor, dass die sechs Wassermoleküle um das Metallkation nicht durch thermisches Trocknen aus der Struktur entfernt werden können. Der Umsatz des Salzes $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ mit der stark mit Wasser reagierenden Flüssigkeit SOCl_2 führte, bei -40°C , zu der teilweise entwässerten Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$. In der neuen Verbindung ist das In^{3+} -Kation verzerrt quadratisch, heteroleptisch von sechs Tetracyanidoboratanionen sowie zwei Wassermolekülen umgeben. Das Salz zeigt eine dreidimensionale Packungsstruktur der Ionen.

Bei den Salzen $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ handelt sich um die ersten zweiwertigen ligand-freien Tetracyanidoboratverbindungen, in denen alle vier CN Gruppen des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions an die Metallkationen koordiniert sind. Die Hohlraumvolumina in den kubischen Strukturen (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) betragen in $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ 712 \AA^3 (40,8% des Elementarzellenvolumens) und in $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ 827 \AA^3 (44,8% des Elementarzellenvolumens) und könnten damit Moleküle, wie Toluol ($100 - 300 \text{ \AA}^3$) beherbergen. Die Synthese erfolgte durch die Umsetzung der wasserhaltigen Salze $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$

und $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$. Für $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ erwies sich zusätzlich die azeotrope Destillation mittels Pyridin als geeignet.

Die IR(ATR)-spektroskopische Analyse des Produktes aus der Umsetzung des bereits publizierten $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Salzes mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ weist zwar auf eine Ligandenfreiheit des Metallkations hin, zeigt interessanterweise jedoch mit drei koordinierten und einer unkoordinierten CN Gruppe auf eine andere Bindungssituation hin, als sie in den Salzen $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ auftritt.

Bei der Destillation des Salzes $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ mit Pyridin entstand die neue Organometalltetracyanidoboratverbindung $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Das Kation ist in dieser Struktur heteroleptisch von vier Wasser- und zwei Pyridinmolekülen umgeben. Zwischen den Kationen und Anionen liegen keine koordinativen Bindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen vor. Das Packungsbild der Ionen zeigt ein dreidimensionales Netzwerk. Die Tetracyanidoboratsalze $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 (\text{H}_2\text{O}) \cdot 2 (\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)$ und $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ zeigen einen rautenförmigen Einschluss der $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen durch die Komplexkationen, wobei sich Packungsbilder mit einer hohen Raumausfüllung ergeben.

In den isostrukturellen Mischkristallen $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ zeigen die Kationen eine heteroleptische Koordinationsumgebung auf. Jede CN Gruppe des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen sowie jedes O-Atom der $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ -Anionen koordinieren an ein Metallkation. Die Packungsbilder der Ionen zeigen stark vernetzte, sich teilweise durchkreuzende Schichten in dessen Hohlräumen das jeweilige Lösungsmittel kristallisiert.

Bei der Pyridinium-basierten Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ handelt es sich um eine Ionische Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von 43°C . Der Schmelzpunkt des ebenfalls orthorhombischen, pyridinhaltigen Salzes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ liegt bei 137°C . Diese Salz entspricht damit nicht mehr der Definition einer Ionischen Flüssigkeit und wird daher als niedrig schmelzendes Salz beschrieben.

Die [18]-Krone-6 komplexierten Salze $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ und $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ zeigen eine gute Löslichkeit in dem unpolaren Lösungsmittel Dichlormethan.

Summary

In this thesis the syntheses and characterizations of 16 new tetracyanidoborate salts ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$), a novel bis(trifluoromethylsulfonyl)amide compound ($(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$) and two mixed salts, each containing a tetracyanidoborate- and a bis(trifluoromethylsulfonyl)-amide anion are presented. The results were classified, compared, and discussed with compounds with other weak coordinating anions (e. g. $[M(\text{CN})_4]^-$ ($M = \text{Ni}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Co}^{3+}$), $[\text{BH}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{BPh}_4]^-$, $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$). For the characterization the single-crystal X-ray structure analysis was used. The results are underpinned by spectroscopic (IR(ATR), RAMAN, NMR, ICP-OES), powder X-ray analyses and elemental analysis. Furthermore, Rietveld refinements were made to study the phase purity, void calculations and DFT calculations for supporting experimentally recorded analyses. The thermal and hygroscopic properties of the new salts were determined by differential scanning calorimetry, thermogravimetric and infrared spectroscopic measurements. The determination of the solubilities was done qualitatively via evaporation experiments.

The isostructural salts $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ ($M = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$, and In^{3+}) are the first tetracyanidoborate salts with trivalent main group metal cations. The salts contain discrete complexes. The investigations of the thermal properties have shown that the three salts have no melting point or dehydration temperature. The treatment with SOCl_2 leads to the removal of four water molecules at -40°C from the compound $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$. In the partly dehydrated structure $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ the In^{3+} cation is distorted square, heteroleptic surrounded by four tetracyanidoborate anions and two water molecules. The salt shows a three-dimensional packing structure.

The salts $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ and $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ are the first divalent ligand-free tetracyanidoborate compounds which are formed by perfectly tetrahedral anions, of which all four CN groups are coordinated to the metal cations. The void volumes in the cubic structures (space group $Fm\bar{3}m$) are 712 \AA^3 in $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ and 827 \AA^3 in $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ and thus could host molecules such as toluol. The synthesis of the solvent-free salts was carried out by the reaction of the hydrous salts $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ and $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ with $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$. For $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ the azeotropic distillation with pyridine is also suitable. The IR(ATR) spectroscopic analysis of the product of the reaction of $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ with $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ shows an absence of water ligands. The spectroscopic indication of three coordinated and one uncoordinated CN groups leads to the adoption that a different connection situation prevails here than found for the salts $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ and $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Distillation of the salt $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ with pyridine gives the new organometallic tetracyanidoborate compound $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The cation is he-

teroleptic surrounded by two pyridine and four water molecules. Salts with the larger azine 4,4'-bipyridine, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 (\text{H}_2\text{O}) \cdot 2 (\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)$, and $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$, however, show in a rhombical inclusion of the $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ anions, which results in a packing with a high space filling. In the mixed anion crystals $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, the cations show a heteroleptic coordination environment. Each CN group of the $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ anion and each O atom of the $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ anion are coordinated to a metal cation. This results in a network structure, and wavy, partially intersecting layers. The pyridinium-based compound $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ is an ionic liquid with a melting point at 43°C. The melting point of the likewise orthorhombic salt $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ is at 137°C. This salt is no longer an ionic liquid and is therefore described as a low-melting salt. The [18]-crown-6 complexed salts $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$, and $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ show a very good solubility in the non-polar solvent dichloromethane.

Inhaltsverzeichnis

1. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	IX
2. Verzeichnis der verwendeten Einheiten	XII
3. Einführung	1
3.1. Schwach koordinierende Anionen	1
3.2. Wirtschaftliche Anwendungsmöglichkeiten	2
3.3. Carborate, Alkoxy metallate und Bistriflimide	3
3.4. Borate	3
3.5. Das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion	5
3.6. Dimensionalitäten von Metallverbindungen mit dem $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion . .	7
4. Zielsetzung	10
5. Ergebnisse und Diskussion	11
5.1. Tetracyanidoborate mit dreiwertigen Kationen	11
5.1.1. $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ ($M = \text{Al}^{3+}$ (1), Ga^{3+} (2), In^{3+} (3))	11
5.1.2. $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ (4)	26
5.1.3. Umsetzung der $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -Salze ($M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} , In^{3+}) mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	31
5.2. Ligandenfreie Tetracyanidoborate mit zweiwertigen Kationen	33
5.2.1. $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (5)	34
5.2.2. $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (6)	39
5.2.2.1. Berechnung der Hohlraumvolumina in $M[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ mit $M = \text{Sr}^{2+}$ (5), Ca^{2+} (6)	41
5.2.3. $\text{Mg}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$	42
5.3. Umsetzung der $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Salze ($M = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} ; $x = 2, 3$) mit Pyridin und 4,4'-Bipyridin	43
5.3.1. $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7)	45

5.3.2.	Umsetzung von $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ mit Pyridin	48
5.3.3.	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ (8) . . .	48
5.3.4.	$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ (9)	51
5.3.5.	Folgechemie mit $\text{H}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ und Nebenprodukte	54
5.3.5.1.	$M[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot X$ ($M = \text{Ca}^{2+}$ (10), Sr^{2+} (11); $X = \text{H}_2\text{O}$, CH_3CN)	55
5.3.5.2.	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ (12) und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (13) . . .	59
5.4.	Maskierung eines einwertigen, zweiwertigen und dreiwertigen Metalltetracyandioboratsalzes mit [18]-Krone-6	62
5.4.1.	$[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]$ (14), $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ (15) und $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ (16)	63
5.5.	Tetracyanidoborate mit komplexierten Metallkationen	72
5.5.1.	$[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ (17)	72
5.5.2.	$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (18)	73
5.5.3.	$[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (19)	76
6.	Kurzzusammenfassung	78
A.	Experimenteller Teil	80
A.1.	Allgemeine Arbeitstechniken	80
A.2.	Lösungsmittel und Chemikalien	80
A.3.	Sicherheitsvorkehrungen	83
A.4.	Analytische Methoden	84
A.4.1.	Einkristallröntgenstrukturanalytik	84
A.4.2.	Pulver-Röntgendiffraktometrie	84
A.4.3.	Elementaranalyse	85
A.4.4.	IR(ATR)-Infrarotspektroskopie	85
A.4.5.	Raman-Spektroskopie	85
A.4.6.	Kernresonanz-Spektroskopie	86
A.4.7.	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	86
A.4.8.	Dynamische Differenzkalometrie	86
A.4.9.	Thermogravimetrische Analyse	86
A.4.10.	Löslichkeiten	87
A.4.11.	Dichte-Funktional-Theorie-Rechnungen	87
A.4.12.	Hohlraumvoluminaberechnungen	87

A.5. Synthesen	88
A.5.1. Hexa-aqua-aluminium-tri-tetracyanidoborat (1)	88
A.5.2. Hexa-aqua-gallium-tri-tetracyanidoborat (2)	88
A.5.3. Hexa-aqua-indium-tri-tetracyanidoborat (3)	90
A.5.4. Di-aqua-indium-tri-tetracyanidoborat (4)	90
A.5.5. Strontium-di-tetracyanidoborat (5)	91
A.5.6. Calcium-di-tetracyanidoborat (6)	93
A.5.7. Magnesium-di-tetracyanidoborat	93
A.5.8. Tetra-aqua-di-pyridin-magnesium-di-tetracyanidoborat · H ₂ O (7)	94
A.5.9. Penta-aqua-(4,4'-bipyridin)-magnesium-di-tetracyanidoborat · 2 H ₂ O · 2 (4,4'-bipyridin) (8)	95
A.5.10. Umsetzung von Tri-aqua-calcium-di-tetracyanidoborat mit Pyridin	96
A.5.11. Tetra-aqua-di-(4,4'-bipyridin)-calcium-di-tetracyanidoborat · (4,4'- bipyridin) (9)	97
A.5.12. Calcium-tetracyanidoborat-bis(trifluoromethylsulfonyl)amid · H ₂ O (10)	97
A.5.13. Strontium-tetracyanidoborat-bis(trifluoromethylsulfonyl)amid · CH ₃ CN (11)	98
A.5.14. Pyridinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)amid (12)	99
A.5.15. Pyridinium-tetracyanidoborat (13)	99
A.5.16. ([18]-Krone-6)-natrium-tetracyanidoborat (14)	100
A.5.17. Tri-aqua-([18]-Krone-6)-strontium-di-tetracyanidoborat · 2 H ₂ O · 2 ([18]-Krone-6) (15)	100
A.5.18. Nona-aqua-europium-tri-tetracyanidoborat · 3 ([18]-Krone-6) (16)	101
A.5.19. Di-aqua-rubidium-tetracyanidoborat (17)	101
A.5.20. Di-aqua-strontium-di-tetracyanidoborat (18)	102
A.5.21. Tri-acetonitril-strontium-di-tetracyanidoborat (19)	102
B. Analytische und kristallografische Daten	104
B.1. Hexa-aqua-aluminium-tri-tetracyanidoborat (1)	105
B.2. Hexa-aqua-gallium-tri-tetracyanidoborat (2)	110
B.3. Hexa-aqua-indium-tri-tetracyanidoborat (3)	114
B.4. Di-aqua-indium-tri-tetracyanidoborat (4)	123
B.5. Strontium-di-tetracyanidoborat (5)	125
B.6. Calcium-di-tetracyanidoborat (6)	130

B.7. Tetra-aqua-di-pyridin-magnesium-di-tetracyanidoborat · H ₂ O (7)	134
B.8. Penta-aqua-(4,4'-bipyridin)-magnesium-di-tetracyanidoborat · 2 H ₂ O · 2 (4,4'-bipyridin) (8)	140
B.9. Tetra-aqua-di-(4,4'-bipyridin)-calcium-di-tetracyanidoborat · (4,4'-bipyridin) (9)	144
B.10. Calcium-tetracyanidoborat-bis(trifluoromethylsulfonyl)amid · H ₂ O (10)	148
B.11. Strontium-tetracyanidoborat-bis(trifluoromethylsulfonyl)amid · CH ₃ CN (11)	150
B.12. Pyridinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)amid (12)	152
B.13. Pyridinium-tetracyanidoborat (13)	153
B.14. ([18]-Krone-6)-natrium-tetracyanidoborat (14)	154
B.15. Tri-aqua-([18]-Krone-6)-strontium-di-tetracyanidoborat · 2 H ₂ O · 2 ([18]- Krone-6) (15)	155
B.16. Nona-aqua-europium-tri-tetracyanidoborat · 3 ([18]-Krone-6) (16)	159
B.17. Di-aqua-rubidium-tetracyanidoborat (17)	163
B.18. Di-aqua-strontium-di-tetracyanidoborat (18)	164
B.19. Tri-acetonitril-strontium-di-tetracyanidoborat (19)	167
Literaturverzeichnis	170
Abbildungsverzeichnis	181
Tabellenverzeichnis	185
Danksagung	192

1. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

[18]-Krone-6-Ether	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i>
Bu	Butyl
bpy	Bipyridin
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
Cp	Cyclopentadienyl
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	<i>Differential Scanning Calometry</i>
η	Ausbeute
EMIm	1-Ethyl-3-methyl-imidazolium
Et	Ethyl
EZ	Elementarzelle
<i>Goof</i>	<i>Goodness of Fit</i>
HEDM	<i>High Energy-Density Materials</i>
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot-Spektroskopie
IL	Ionische Flüssigkeit
<i>J</i>	Kopplungskonstante
koord.	koordiniert
Lit.	Literaturangabe
m	<i>meta</i> (NMR)
<i>M</i>	Metallatom
Me	Methyl
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
o	<i>ortho</i> (NMR)
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
p	<i>para</i> (NMR)
<i>p</i>	<i>p</i> -Orbital

1. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

π	π -Orbital (bindend)
π^*	π -Orbital (antibindend)
Phen	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
R	R-Wert (Kristallografie)
RAMAN	Raman-Spektroskopie
RT	Raumtemperatur
RTIL	Raumtemperatur Ionische Flüssigkeit
s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
σ	σ -Orbital (bindend)
σ^*	σ -Orbital (antibindend)
Smp.	Schmelzpunkt
THF	Tetrahydrofuran
unkoord.	unkoordiniert
w	weak (IR)
Z	Anzahl der Formeleinheiten je Zelle
Zers.	Zersetzung

2. Verzeichnis der verwendeten Einheiten

Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 100 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ m}$
pm	Picometer	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
g	Gramm	$1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$
mg	Milligramm	$1 \text{ mg} = 10^{-6} \text{ kg}$
°C	Grad Celsius	$x \text{ °C} = x + 273,15 \text{ K}$
mbar	Milibar	$1 \text{ mbar} = 10^2 \text{ Pa} = 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
Min.	Minute	$1 \text{ Min.} = 60 \text{ s}$
MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$
Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
L	Liter	$1 \text{ L} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$
ml	Mililiter	$1 \text{ ml} = 10^{-3} \text{ L}$
cm ⁻¹	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 10^2 \text{ m}^{-1}$

3. Einführung

3.1. Schwach koordinierende Anionen

Die Koordinationskraft der natürlich vorkommenden Komplexanionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$, $(\text{ClO}_4)^-$, $(\text{IO}_3)^-$ oder $(\text{CrO}_4)^{2-}$, in denen die negative Ladung über die nicht nucleophilen und chemisch robusten funktionellen Gruppen delocalisiert ist, nimmt in der aufgeführten Reihenfolge zu [1]. Die infolge des Aufbaus hervorgerufene geringe Basizität schützt die Komplexanionen weitgehend vor elektrophilen und oxidativen Angriffen [2]. In der Grundlagenforschung können mit diesen Komplexanionen stark elektrophile Kationen oder Komplexkationen, die z. B. bereits in der Gasphase, massenspektroskopisch oder durch ab-initio-Berechnungen beobachtet wurden, in fester Phase isoliert und untersucht werden [3]. Interessanterweise wurde zu Beginn der Forschung die Bindungsrolle dieser Anionen in röntgenkristallografischen Untersuchungen z.B. der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{F}_2\text{BF}_2)_2]$ [4], $[\text{CpMo}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$ [5] oder $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{F}_2\text{BF}_2)]$ [6] als „verbrückend“, „nicht koordinierend“ bzw. „semi-koordinierend“ beschrieben. Erst nachdem Seppelt 1993 postulierte, dass Nichtkoordination in kondensierter Phase nicht möglich ist und Strauss im selben Jahr davon ausging, dass unter geeigneten Bedingungen für jedes Anion oder Lösungsmittel eine Koordinationsverbindung gefunden werden kann, gingen die Beschreibungen der Bindungsrolle dieser Anionen zu dem Begriff „schwach koordinierende Anionen“ über [1, 2]. Diese Begrifflichkeit entfachte daraufhin die Suche um die beste Annäherung an ein formal nicht-koordinierendes Anion. Denn allgemein gilt: die nucleophilste Stelle eines Komplexanions bestimmt die Koordinationsfähigkeit und damit die Stabilität des gesamten Anions [5]. Aus einer Untersuchung geht z.B. hervor, dass die elektrophilen Kationen $[\text{Cp}M(\text{CH}_3)]^+$ mit $M = \text{Ti}$ oder Zr am $[\text{BF}_4]^-$ -Anion die Fluoridionen abspalten [1].

Seit diesem Kenntnisstand wurden neue, nicht natürlich vorkommende Komplexanionen entwickelt, die eine möglichst große Oberfläche besitzen, die dabei für eine weitgehendere Delokalisierung bzw. Abschirmung der Ladung sorgt und damit effektiver vor elektrophileren Angriffen schützt. Strauss beschrieb 1993, das ideal schwach koordinierende Anionen

in ihrer Peripherie aus schwach basischen Atomen wie Fluor oder Wasserstoff bestehen sollten [2], während nach Krossing und Raabe ein schwach koordinierendes Anion eine „Delokalisierung der negativen Ladung über eine große Fläche von nichtnukleophilen und chemisch robusten Gruppen“ benötigt [3]. Fakt ist, dass bis heute viele verschiedene Komplexanionenklassen, mit unterschiedlichen Zentralatomen und funktionellen Gruppen in der Peripherie, entwickelt wurden. Dazu zählen z.B. Carborate, Alkoxy- und Aryloxy-metallate, Bistriflimide, Borate oder Teflat-basierte Komplexanionen. Jede Anionenklasse besitzt dabei ihre eigenen, besonderen Eigenschaften, die in der Grundlagenchemie sowie in der Wirtschaft zu anwendungsrelevanten und neuartigen Materialien führte.

3.2. Wirtschaftliche Anwendungsmöglichkeiten

Zu den bis dato in der Wirtschaft gebräuchlichsten Verbindungen, seit der Erforschung und Entwicklung schwach koordinierender Anionen, gehören z.B. $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ [7], $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)][\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ [8], $\text{Li}(\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3))$ [9] oder $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ [10].

Das $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ -Salz wird als Cokatalysator zur Aktivierung von Metallocen und verwandten Metallalkylen in der Olefinpolymerisation eingesetzt [11]. Das zweite Beispiel - $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)][\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ - wird als Lewis-Säure in der Hetero-Diels-Alder-Reaktion von N-Benzylidenanilin mit Danishefsky-Dien verwendet [8]. Das in Ether gelöste Lithium-Salz der Säure $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ [9] findet auf Grund hoher Ionenleitfähigkeit und extremer Oxidationstabilität in wiederaufladbaren Lithiumbatterien Anwendung [12]. Darüber hinaus sind mit organischen Kationen Ionische Flüssigkeiten - Salze, die einen Schmelzpunkt unter 100°C besitzen - zugänglich [10, 13, 14]. Im Bereich der *Green Chemistry* werden diese schon länger als alternatives Lösungsmittel eingesetzt, um z.B. Lignin-Strukturen zu lösen und anschließend chromatografisch zu trennen [15]. Die Ionische Flüssigkeit $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ wird u. a. auf Grund seiner niedrig schmelzenden Eigenschaft als Elektrolyt in mesoskopischen farbstoffsensibilisierten Solarzellen genutzt [16–18].

Eine Betrachtung der Zeitspanne zwischen der erstmaligen Beschreibung solcher Komplexanionen als schwach koordinierende Anionen (circa 1993) und den konkreten Einsatz von Salzen in der Wirtschaft (ab 2000) zeigt, dass in die Entwicklung und Optimierung der Synthesewege dieser Designer-Anionen viel Zeit investiert wurde. Die Entwicklung und Probleme einiger dieser Klassen seien an dieser Stelle daher kurz vorgestellt.

3.3. Carborate, Alkoxyometallate und Bistriflimide

Die Klasse der Carborate geht auf den Arbeiten von Knoth et al. zurück [19]. Mit dem $[1-R-CB_{11}F_{11}]^-$ -Anion ($R = \text{Me, Et, etc.}$) [20] konnten unter anderem die hoch reaktiven Fulleren-Ionen $[HC_{60}]^+$ und $[C_{60}]^+$ [21], die freie Brönstedt-Säure [22] und aluminiumhaltige Kationen z.B. des Typs $[AlEt_2]^+$ [23] isoliert werden. Das große Problem dieser Anionenklasse ist jedoch ihre aufwändige Herstellung. Selbst die verbesserte Synthesen des für weiterführende Synthese genutzte $[CB_{11}H_{12}]^-$ -Anions, von Willner et al. [24], sowie die erfolgreiche Synthese aus preiswerten Ausgangsstoffen wie $NaBH_4$, $CHCl_3$ und $BF_3 \cdot OEt_2$ von Michl et al., konnten dies auf Grund geringer Ausbeuten und langen Reaktionszeiten nicht ändern [25]. Aus diesem Grund werden die Anionen dieser Klasse hauptsächlich in der Grundlagenforschung in kleinem Maßstab verwendet. Schwach koordinierender sowie stabiler als das $[CB_{11}H_{12}]^-$ -Anion erwies sich das aus der Klasse der Alkoxyometallate stammende, 2001 publizierte $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ -Anion [26], da das Sauerstoffatom hier von den perfluorierten Isopropylresten elektronisch stabilisiert und sterisch gut abgeschirmt wird [27]. Mit diesem Anion konnten z. B. das sehr stark elektrophile Kation $[Cl_3]^+$ in die kondensierte Phase überführt und untersucht werden [28]. Das Anion wird zu diesem Zeitpunkt wortwörtlich als „the least coordinating anion currently known“ beschrieben [28].

Das zu den Bistriflimide gehörige $(N(SO_2CF_3)_2)^-$ -Anion stellt sich mit einem Durchmesser von 0,7 nm [29] als eines der effektivsten Anionen für niedrige Schmelzpunkte, hohe Thermostabilität sowie anodische Stabilität heraus [30]. Es wird daher häufig für die Synthese ionischer Flüssigkeiten verwendet, da es weniger toxisch und stabiler ist als z. B. das ebenfalls häufig genutzte Gegenanion $[BF_4]^-$.

Da die vorliegende Arbeit sich mit der Koordinationschemie des $[B(CN)_4]^-$ -Anions beschäftigt, wird der Entwicklungsprozess der Boratklasse ausführlicher dargelegt.

3.4. Borate

1988 beschrieben Beck und Sünkel, dass die Halogenidionen des $[BF_4]^-$ -Anions (hergestellt über die Umsetzung von BF_3 und HF [31]) schon unter milden Bedingungen gegen Phenylreste ausgetauscht werden können [32]. Das $[BPh_4]^-$ -Anion erwies sich jedoch als hydrolyseempfindlich [33]. Dieses Problem konnte durch die Nutzung fluorierter Phenylreste umgangen werden. Die resultierenden, sehr großen Anionen $[B(C_6F_5)_4]^-$ und $[B(C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4]^-$ kommen dabei einem ideal schwach koordinierenden Anion schon

sehr nahe [34]. Verdeutlicht wird dies z.B. durch die gemessenen Metall-Fluoridabstände in der Verbindung $[\text{ThCp}_2\text{Me}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, welche mit $d_{\text{Th}\cdots\text{F}} = 2,675$ und $2,757$ Å deutlich kürzer sind als die Summe der Ionenradien [35]. Diese großen Abständen zwischen den unterschiedlich geladenen Ionen macht Ionenpaarbildung nahezu unmöglich. Die Coulombwechselwirkung, welche direkt proportional zum Quadrat des Abstandes der Ladungsträger ist, wird in den Salzen auf ein Minimum reduziert. Es kann von Gasphasenbedingungen in kondensierter Phase gesprochen werden. Aus diesem Grund findet dieses Anion hauptsächlich Gebrauch in der homogenen Katalyse und ist in Form des Lithium- oder Natriumsalzes bereits kommerziell erhältlich [36–38].

Die zum $[\text{BF}_4]^-$ -Anion homologen Anionen $[\text{BX}_4]^-$ mit $X = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- sind stark hydrolyseempfindlich (wobei die Empfindlichkeit mit zunehmendem Ionenradius zunimmt) [39]. Diese können daher nur mit voluminösen, stabilisierenden Kationen wie z.B. $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ isoliert werden [40]. Neben den halogenhaltigen Boraten war die Synthese von Pseudohalogenid-Boraten $[\text{BX}_4]^-$ mit $X = \text{CN}^-$, CNS^- , OCN^- , SeCN^- und N_3^- ebenfalls Ziel der Forschung, da diese funktionellen Gruppen den Vorteil haben voluminöser zu sein, wodurch sie die Ladung besser delokalisieren. Die ersten Versuche zur Synthese wurden 1962 von F. Klanberg unternommen. Er beschrieb den Austausch der Fluoridionen im $[\text{BF}_4]^-$ -Anion gegen SCN , SeCN und CN Gruppen bei Temperaturen zwischen -20°C und 35°C [41]. Das erste Borpseudohalogenid, das Tetrathiocyanatoborat-Anion, wurde durch die Reaktion von $\text{Li}[\text{BH}_4]$ mit $(\text{SCN})_2$ in Diethylether hergestellt [41]. Das reine $\text{Li}[\text{B}(\text{SCN})_4]$ konnte allerdings nicht erhalten werden. Es wird von einer Zersetzung des Etherkomplexes oberhalb von 80°C berichtet.

Verbindungen mit dem $\text{B}[\text{OCN}]_4^-$ Anion sind bis heute noch nicht beschrieben worden. Das Tetraazidoboratanion $[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$ konnte erstmals im Jahr 2001 in Form seines Lithium- und Tetramethylpiperidiniumsalzes isoliert werden [42]. Polystickstoffhaltige Verbindungen werden als vielversprechende Materialien für „high energy-density materials“ (HEDM) gehandelt. Das Lithiumsalz erwies sich jedoch beim Erwärmen, elektrostatischer Aufladung, Reibung oder Stoß als hochexplosiv. Das Piperidiniumsalz reagiert unter diesen Bedingungen deutlich unempfindlicher, dennoch ist auch hier eine Feuchtigkeitsempfindlichkeit beschrieben worden. DFT/B3LYP-Rechnungen ergaben einen ideal tetraedrischen Aufbau des Ions. Diese S_4 Symmetrie konnte allerdings auf Grund von starken Fehlordnungsproblemen durch die Röntgenstrukturanalyse zunächst nicht bestätigt werden. Erst ein Jahr später gelang Fraenk et al. die Synthese des Tetraphenylphosphoniumtetraazidoborates, dessen Röntgenkristallstruktur perfekte S_4 Symmetrie aufweist [43].

Durch die Umsetzung von N_5SbF_6 mit $\text{NaB}(\text{N}_3)_4$ bei -64°C unter SO_2 -Zufuhr konnte 2004

das $\text{N}_5[\text{B}(\text{N}_3)_4]$ synthetisiert werden [44]. Mit dieser Verbindung, die sich allerdings als extrem schock-sensitiv und schon bei Raumtemperatur explosiv herausstellte, konnte ein neuer Rekord in Bezug auf den Stickstoffgehalt in einer chemischen Verbindung aufgestellt werden. Dieser extrem explosive Stoff enthält 95,7% Massenprozent Stickstoff. Bis zu diesem Zeitpunkt waren nur fünf Substanzen mit Stickstoffanteilen über 90% bekannt [45].

3.5. Das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion

Zu Beginn der 60er Jahre wurden die ersten Versuche unternommen das Tetracyanidoboratanion (Abbildung 3.1) herzustellen.

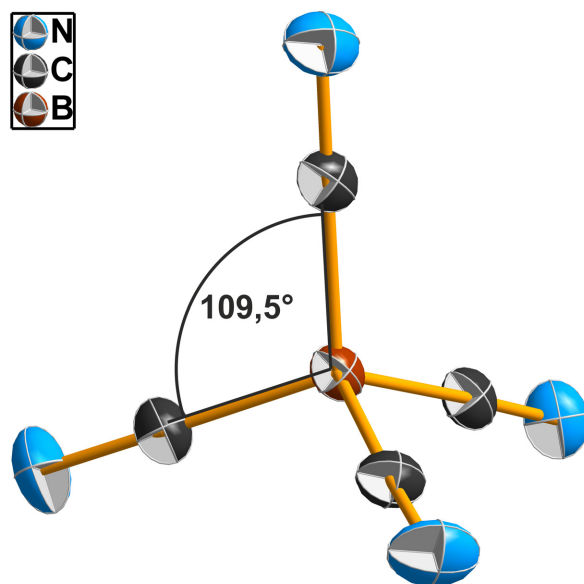


Abbildung 3.1.: Ellipsoid-Modell des Tetracyandioboratanions ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$).

Die Darstellungsvarianten erfolgten zunächst analog zu den Synthesewegen der homologen vierfach substituierten Metallanionen $[\text{Al}(\text{CN})_4]^-$ [46, 47], $[\text{Ga}(\text{CN})_4]^-$ [48] und $[\text{Tl}(\text{CN})_4]^-$ [49]. Die Umsetzung von $M[\text{BH}_4]$ ($M = \text{Li}^+, \text{Na}^+$) mit HCN führte allerdings, trotz großen Überschusses an HCN, nur zu den einfach substituierten Produkten $M[\text{BH}_3(\text{CN})]$ ($M = \text{Li}^+, \text{Na}^+$) [50–52]. Auf Grund der Fähigkeit reduzierend zu wirken wird das $\text{Li}[\text{BH}_3(\text{CN})]$ Salz als selektives Hydrierungsreagenz verwendet [53]. Auch Bessler gelang 1976 nicht das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion herzustellen. Die entstandenen Silber- und Kupfertetracyanoborate erwiesen sich als Isocyanide [54]. Erst sechs Jahre später konnten Spielvogel et al. und Györi et al. über die Isomerisation der entsprechenden Isocyanidoverbindung dem zweiten

und dritten Substitutionsschritt ($[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$) am Boratkomplexanion nachweisen [55, 56].

Das ersten Salz mit dem $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ Anion wurden 2000, zum Einem über die Umsetzung von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ mit KCN und BBr_3 oder BCl_3 [57] und zum Anderen über die Reaktion von $\text{Li}[\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)\text{SiCN}$, dargestellt (Tabelle 3.1) [58]. Diese Synthesen sind allerdings mit sehr langen Reaktionszeiten, einer schweren Aufarbeitung sowie einem hohen Preis für die Ausgangsstoffe verbunden. Unter Verwendung von $(\text{CH}_3)\text{SiCN}$ wurde 2003 das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion aus den $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ebenfalls erfolgreich dargestellt [59]. Aber auch hier betrugen die Ausbeuten weniger als 40% und Anteile an $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ -Anionen und „nicht identifizierbare braun-schwarze Verunreinigungen“ wurden festgestellt. In demselben Jahre wurde allerdings eine Festkörperreaktion publiziert, die einige dieser Nachteile beheben konnte. Bei der Synthese handelt es sich um eine exotherme Festkörperreaktion in einer Schmelze aus LiCl , KCN und KBF_4 im Molverhältnis 9:9:1 [60]. Das LiCl bildet ein Eutektikum mit KCN und dient somit der Herabsetzung des Schmelzpunktes unter den Zersetzungspunkt des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions (welcher bei ca. 500°C liegt). Mit Hilfe dieser Reaktionsdurchführungen ist es möglich mit einem Zeitaufwand von 2 Tagen 20 - 30 g $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ herzustellen. Dies führte seit dem zu einer rasanten Entwicklung der Chemie um das Tetracyanidoboratanion. Erst kürzlich wurde eine weitere effiziente, lösungsmittelbasierte Synthese des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions von der Arbeitsgruppe Schulz et al. entwickelt [61]. Diese erfolgt über die Umsetzung von $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$. Nach nur 15 Stunden bei 200°C kann das vierfach substituierte $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion in 60%iger Ausbeute erhalten werden.

Tabelle 3.1.: Syntheserouten von $[\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]^-$ -Anionen ($n = 1 - 4$).

Jahr	η	Syntheseweg	Lit.
2000	75%	$\text{BX}_3 + [\text{nBu}_4\text{N}]\text{Br} + 4 \text{ KCN} \rightarrow [\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4] + 3 \text{ KX} + \text{KBr}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)	[57]
2000	<40%	$\text{Li}[\text{BF}_4] + n (\text{CH}_3)\text{SiCN} \rightarrow \text{Li}[\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n] + n (\text{CH}_3)\text{SiF}$ ($n = 1 - 4$)	[58]
2003	35%	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 + 4 (\text{CH}_3)\text{SiCN} \rightarrow (\text{CH}_3)\text{SiCN} \cdot \text{B}(\text{CN})_3 + 3 (\text{CH}_3)\text{SiF}$	[59]
2003	<40%	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 + n \text{ KCN} \rightarrow \text{K}[\text{BF}_{3-(n-1)}(\text{CN})_n] + n-1 \text{ KF} + \text{Et}_2\text{O}$ ($n = 1 - 4$)	[59]
2003	<60%	$\text{K}[\text{BF}_4] + 4 \text{ KCN} + 5 \text{ LiCl} \rightarrow \text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4] + 5 \text{ KCl} + 4 \text{ LiF}$	[60]
2016	60-80%	$[\text{nBu}_4\text{N}][\text{BF}_4] + 4 (\text{CH}_3)\text{SiCN} \rightarrow [\text{nBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4] + 4 (\text{CH}_3)\text{SiF}$	[61]

Gründe für das hohe Interesse am $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion sind zum Einen dessen relativ schwache Koordinationsfähigkeit, die hohe Stabilität (das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion zersetzt sich

auch nach mehreren Stunden kochen in Wasser, konzentrierter Salzsäure oder auch in wasserfreier HF (bei 50°C) nicht [62]), die geringe Hydrolyseempfindlichkeit sowie die Eigenschaft auf Grund der insgesamt vier freien Elektronenpaare an den N-Atomen der vier CN Gruppen auch maximal vierfach koordinierend wirken zu können. Vor Allem die letztere Eigenschaft führt in Tetracyanidoboratsalzen häufig zum Aufbau interessanter mehrdimensionaler Netzwerke, die grundsätzlich den Anspruch katalytischer oder adsorptiver ablaufende Prozesse gerecht werden könnten. Um wirtschaftlich zu sein, müssen neu entwickelte Katalysatoren eine hohe Aktivität besitzen und möglichst viele Katalysezyklen zersetzungsfrei durchlaufen können. Hier bringen vor allem schwach koordinierende Anionen aufgrund der geringen Tendenz an Kationen zu koordinieren das Potential mit die Aktivität der Katalysatoren anzuheben ohne für eine Zersetzung anfälliger zu werden [63].

Des Weiteren dient das Anion z. B. als Ausgangsmaterial für die Synthese des $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anions, welches auf dem Gebiet der superelektrophilen Carbonylkationen eine wichtige Rolle spielt [64]. Dieses Anionen kann durch Fluorierung von $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ mit ClF_3 in wasserfreier HF hergestellt werden und zählt zu den am schwächsten koordinierenden Anionen [64, 65]. Mit Hilfe dieses Anions ist dann wiederum z. B. das reaktive $(\text{CF}_3)_3\text{BCO}$ zugänglich [66, 67].

Eine weiteres Forschungsfeld bietet das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion auf Grund seiner schwachen Koordinationsfähigkeit im Bereich der Synthese von Ionischen Flüssigkeiten [68]. Häufig sind diese durch eine Metathesereaktion in einem Zweiphasensystem synthetisierbar [10], weshalb bis dato eine große Anzahl an neuen, niedrig schmelzenden Salzen bis Raumtemperatur ionischen Flüssigkeiten publiziert wurden. Ein herausragendes Beispiel mit einer Viskosität von 21 mPa ist das $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ [69], welches als Elektrolytmaterial für farbstoffsensibilisierte Solarzellen zur Diskussion steht [70].

3.6. Dimensionalitäten von Metallverbindungen mit dem $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion

Ein wichtiger Schritt zur Erschließung der Chemie der Tetracyanidoborate ist die Synthese der Tetracyanidoboronsäure [71]. Dabei handelt es sich um die einzige bekannte freie Säure mit negativ geladenen Cyanokomplexen der Elemente der 13 bis 17 Gruppe. Sie zählt zu den sehr starken Säuren (pK_s unbekannt), welche in Wasser vollständig deprotoniert vorliegt. Mit Hilfe dieser sind viele Verbindungen mit dem Tetracyanidoborat-Anion über einfache Salzbildungsreaktionen zugänglich. Gewonnen wird das Dihydrat

$H[B(CN)_4] \cdot 2 H_2O$ dabei aus dem Natrium oder Kaliumsalz mit Hilfe eines stark sauren Ionenaustauschers [71].

Zunächst wurden eine Reihe von Tetracyanidoboratverbindungen mit einwertigen und zweiwertigen Kationen hergestellt und untersucht [72]. 2011 wurde die erste Verbindung mit einem dreiwertigen Kation (Fe^{3+}) publiziert (Tabelle 3.2) [73].

Tabelle 3.2.: Koordinationverhalten des $[B(CN)_4]^-$ -Anions und Dimensionalitäten in ausgewählten Tetracyandioboratverbindungen mit Metallkationen.

Jahr	Verbindung	Koordination	Dimensionalität	Lit.
2000	$M[B(CN)_4]$ $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ag^+$	4x C-N _{koord.}	3D	[57, 72]
2002	$Hg[B(CN)_4]_2$	3x C-N _{koord.} 1x C-N _{unkoord.}	3D	[74]
2002	$Hg_2[B(CN)_4]_2$	3x C-N _{koord.} 1x C-N _{unkoord.}	3D	[74]
2005	$Zn[B(CN)_4]_2$	3x C-N _{koord.} 1x C-N _{unkoord.}	2D (CdI_2)	[75]
2005	$Cu[B(CN)_4]_2$	3x C-N _{koord.} 1x C-N _{unkoord.}	2D (CdI_2)	[75]
2009	$Co[B(CN)_4]_2 \cdot 2 H_2O$	2x C-N _{koord.} 2x C-N _{unkoord.}	3D (CaF_2)	[76]
2011	$[Fe(H_2O)_6][B(CN)_4]_3$	isoliert**	3D	[73]
2011	$[Fe(H_2O)_2\{\kappa^2 N\}][B(CN)_4]_2$	3x C-N _{koord.} 1x C-N _{unkoord.}	3D	[73]
2014	$[M([12]-Krone-4)_2][B(CN)_4]$ $M = Li^+, Na^+$	isoliert*	1D	[77]
2014	$[Li([15]-Krone-5)][B(CN)_4]$	2x C-N _{koord.} 1x C-N _{unkoord.}	1D	[77]
2014	$[Mg(H_2O)_2][B(CN)_4]_2$	3x C-N _{koord.} 1x C-N _{unkoord.}	3D	[78]
2014	$[Mg(H_2O)_6][B(CN)_4]_2$	isoliert*	3D	[78]
2014	$[Ca(H_2O)_3][B(CN)_4]_2$	3x C-N _{koord.} 1x C-N _{unkoord.}	3D	[78]
2016	$[RE(H_2O)_8][B(CN)_4]_3 \cdot n H_2O$ $RE = Y^{(3+)}, Tb^{(3+)}, Dy^{(3+)}, Ho^{(3+)},$ $Er^{(3+)}$ $n \geq 3$	2x C-N _{unkoord.} 2x C-N _{unkoord.}	3D	[79]

* isoliert = keine koordinativen Bindungen zwischen Komplexkation und Anion

** Wasserstoffbrückenbindung vorhanden

Die Betrachtung einiger bis dato publizierten Metalltetracyanidoboratverbindungen zeigt

eine hohe Vielfalt an Molekülsymmetrien. Häufig zeigt sich dabei ein dreidimensionales Netzwerk.

In $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\{\kappa^2 N[\text{B}(\text{CN})_4]\}_2]$ z. B. ist das Kation heteroleptisch von den $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen und Wassermolekülen umgeben. Das Packungsbild der Ionen zeigt ein dreidimensionales Netzwerk [73]. In Tetracyandioboratverbindungen mit Seltenen Erdmetallkationen zeigen die Anionen überbrückende Funktionen und initiieren dadurch einen hohen Vernetzungsgrad [79, 80]. Solvutfreie Verbindungen mit einwertigen Kationen wie $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$, $\text{Rb}[\text{B}(\text{CN})_4]$, $\text{Cs}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und $\text{Tl}[\text{B}(\text{CN})_4]$ kristallisieren auf Grund der Koordinierung der Kationen an insgesamt acht N-Atomen von vier unterschiedlichen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen ebenfalls in einem dreidimensionalen Netzwerk [72]. Ebenso verhält es sich für Tetracyandioboratsalze mit zweiwertigen Kationen wie in $[M(\text{H}_2\text{O})_x][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($M = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} ; $x = 2, 3$). Gegenbeispiele sind $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{THF}$ [72], $[\text{Na}([15]\text{-Krone-5})][\text{B}(\text{CN})_4]$ oder $[\text{Cs}([18]\text{-Krone-6})][\text{B}(\text{CN})_4]$ [81] in denen die großen koordinierenden Liganden ursächlich für die Erniedrigung der Anzahl an koordinativen Bindungen zu den N-Atomen durch Abschirmung ist. Dies führt zu eindimensionalen, kettenartigen Ausrichtungen der Anionen und Kationen. In den Tetracyanidoboratverbindungen mit den Übergangsmetallkationen Zn^{2+} und in Hg^{2+} sind die Tetracyanidoborat-Anionen säulenförmig entlang der kristallografischen c -Achse angeordnet, während die Zink- bzw. Quecksilberkationen die Tetracyanidoboratsäulen verknüpfen, was zu Ausbildung eines 2D-Netzwerkes führt [74].

Bereits diese wenigen Beispiele zeigen, dass Tetracyanidoboratverbindungen mit Metallkationen vielfältige Vernetzungen aufweisen. Da allgemein gilt, dass das Strukturmerkmal der hohen Vernetzung zur Erhöhung der Härte, der Zähigkeit, des Schmelzpunktes sowie einer Verringerung der Löslichkeit führt, ist die Erforschung des koordinationschemischen Verhaltens des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions unablässlich von hohem Interesse.

4. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese, Charakterisierung und Eigenschaftsuntersuchung von bisher unbekannten Salzen mit dem schwach koordinierenden Anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$. Charakteristisch für dieses Anion ist u. a. ein großes Volumen sowie vier koordinationsfähige CN Gruppen. Besonders Verbindungen in denen keine anderen Ligandenmoleküle vorliegen, sind daher von hohem Interesse, da es die Ausbildung mehrdimensionaler Netzwerke iniiziert. Die Untersuchungen von Strukturen, Bindungsstärken und Hohlraumvolumina bilden hierbei die Grundlage zur Analyse der Eigenschaften und deren Anwendbarkeit. In der vorliegenden Arbeit werden Verbindungen mit folgende Kationen verwendet: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} sowie Eu^{3+} . Für die Realisierung von Metalltetracyandioboratverbindungen ohne Ligandenmolekülen bieten sich u. a. folgende drei Vorgehensweisen an: thermische Trocknung, azeotrope Destillation und die Umsetzung wasserhaltiger Ausgangsverbindungen mit dehydratisierend wirkenden Flüssigkeiten.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Tetracyanidoborate mit dreiwertigen Kationen

Der erste Abschnitt des Ergebnis- und Diskussionsteil befasst sich mit den neuen, dreiwertigen Hauptgruppenmetalltetracyanidoboraten der allgemeinen Summenformel $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ ($M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} und In^{3+}), die sich durch isoliert vorliegende Ionen auszeichnen. Es werden die Synthesen, Röntgen-, Spektroskopieanalysen, thermischen Eigenschaften und Löslichkeiten dargelegt und mit Verbindungen bereits bekannter einwertiger, zweiwertiger und dreiwertiger z. B. Borat- oder Tetracyanometallatverbindungen verglichen. Da eine thermische Entwässerung der dreiwertigen Salze nicht möglich ist (hierbei kommt es zu einer Zersetzung der Salze u. a. zu den entsprechenden Oxidhydroxid- und Oxidsalzen), wird eine teilweise Entwässerungsreaktion mit Thionylchlorid an der Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ vorgestellt, die zu der sehr hygroskopischen Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ führt.

Des Weiteren wird die Umsetzung der Salze $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ ($M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} und In^{3+}) mit der dehydratisierend wirkenden Flüssigkeit Trimethylsilylcyanid ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$), die bei den zweiwertigen Verbindungen $[M(\text{H}_2\text{O})_x][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($M = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , $x = 2, 3$) die ligandenfreien $M[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Salze ($M = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+}) hervorbrachte, an Hand IR(ATR)-spektroskopischer Analysen diskutiert.

5.1.1. $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ ($M = \text{Al}^{3+}$ (1), Ga^{3+} (2), In^{3+} (3))

Die Tetracyanidoboratverbindungen $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ mit $M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} und In^{3+} wurden über eine Säure-Base-Reaktion zwischen dem jeweiligen frisch ausgefällten Metallhydroxid und der wässrigen Tetracyanidoboronsäure synthetisiert. Frisch ausgefällte, gelartig erscheinende Hydroxide lösen sich gegenüber getrockneten, festen Hydroxiden schneller in Wasser und sind auf Grund des höheren Volumens trotz gleicher Masse reaktiver [82]. Dies erlaubt eine Reaktionsdurchführung der Säure-Base-Reaktionen bei Raumtemperatur. Die 2011 erste beschriebene Tetracyanidoboratverbindung mit einem dreiwertigen Metallkation, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$, konnte aus diesem Grund ebenfalls über

das frisch ausgefällte Eisen(III)hydroxid und der wässrigen Tetracyanidoboronsäure bei Raumtemperatur dargestellt werden [73].

Für die Synthese des neuen Salzes $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ existiert noch ein zweiter Reaktionsweg. Über eine Metathesereaktion (Ausbeute 78%) zwischen $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und $\text{Ga}[\text{ClO}_4]_3$ konnte dieses Salz synthetisiert werden, da dessen Löslichkeit mit 4,0 g/100 ml in Wasser (RT) höher als die des Ausgangsstoffes $\text{Ga}[\text{ClO}_4]_3$ (2,1 g/100 ml, RT) [83] und des zweiten Reaktionsproduktes KClO_4 (2,0 g/100 ml, RT) ist [84]. Für die dreiwertige Tetracyanometallatverbindung $\text{Ga}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde ebenfalls eine Metathesereaktion, bei der $\text{K}_2[\text{SO}_4]$ in wässriger Lösung ausgefällt wurde, beschrieben [85]. Die höhere Ausbeute für $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ (93%) wird jedoch über die Säure-Base-Reaktion erreicht, da bei der Metathesereaktion erst nach mehrmaligen Umkristallisieren in Acetonitril, was natürlich zu Ausbeutenverlusten führt, das reine $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ erhalten wird. Vor der Umkristallisierung wurden noch bis zu 3% $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ in der Pulverdiffraktometrieanalyse detektiert. Bei der Säure-Base-Reaktion wird dagegen das nicht reagierte Metallhydroxid mit Hilfe eines quantitativen Faltenfilters einfach abfiltriert. Eine ICP-OES-Analyse des z.B. auf diese Weise synthetisierten $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ zeigte als Verunreinigung nur eine sehr kleine und damit vernachlässigbare Menge K^+ -Ionen ($< 5 \text{ mg/kg}$), welche von der Herstellung der wässrigen Tetracyanidoboronsäure resultiert und kaum vermeidbar ist [71].

Einkristalle der drei neuen Verbindungen wurden durch langsames Abdampfen aus dem Lösungsmittel Wasser bei Raumtemperatur erhalten. Auch nach mehreren Wochen konnten keine Veränderung an den Hexa-aqua-metall-tri-tetracyanidoboratverbindungen unter Licht und Luft beobachtet werden. Die zur Überprüfung der Reinheit aufgenommenen Pulverdiffraktogrammmessungen der kristallinen, gut zermörserten Salze erfolgten daher als Flachpräparat in der Transmissions-Geometrie in dem Bereich zwischen 9° und 90° (2θ). Starke Reflexe, mit hoher Güte erscheinen für alle drei Verbindungen im 2θ -Bereich zwischen $9 - 55^\circ$, was für eine gute Kristallinität der Salze spricht. Mittels Anpassung der Einkristalldaten durch eine Rietveld-Verfeinerung wurde die Phasenreinheit der Produkte überprüft (Abbildung B.2 (für $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$), Abbildung B.7 (für $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$) und Abbildung B.11 (für $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$), Anhang). Die Verfeinerungen aller Proben haben ergeben, dass es sich nach den Aufarbeitungen um phasenreine Substanzen handelt. Ein Vergleich der Reflexlage aller drei Verbindungen (Abbildung 5.1) zeigt, dass die Salze isostrukturell sind.

Isostrukturalität bei Tetracyanidoboratverbindungen wurde bereits vielfach beschrieben. Verbindungen mit einwertigen Kationen wie Li^+ [58], Cu^+ [86] und Ag^+ [62] kristallisie-

ren im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$. Strukturen mit einwertigen Kationen größerer Ionenradii wie K^+ [62], Rb^+ , Cs^+ und Tl^+ [72] kristallisieren dagegen niedriger symmetrisch (tetragonal) in der Raumgruppe $I4_1/a$, während Tetracyanidoborate mit den dreiwertigen, Selten-Erdmetallkationen Y^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} und Lu^{3+} [79] monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ anfallen. Neben der Größe der Ionenradii und deren Masse spielt die Metallkationenumgebung für die Symmetrie ebenfalls eine wichtige Rolle. Während z. B. die Verbindung $[Mg(H_2O)_2][B(CN)_4]_2$ tetragonal kristallisiert, liegt die Hexa-aqua-verbindung $[Mg(H_2O)_6][B(CN)_4]_2$ triklin vor [78].

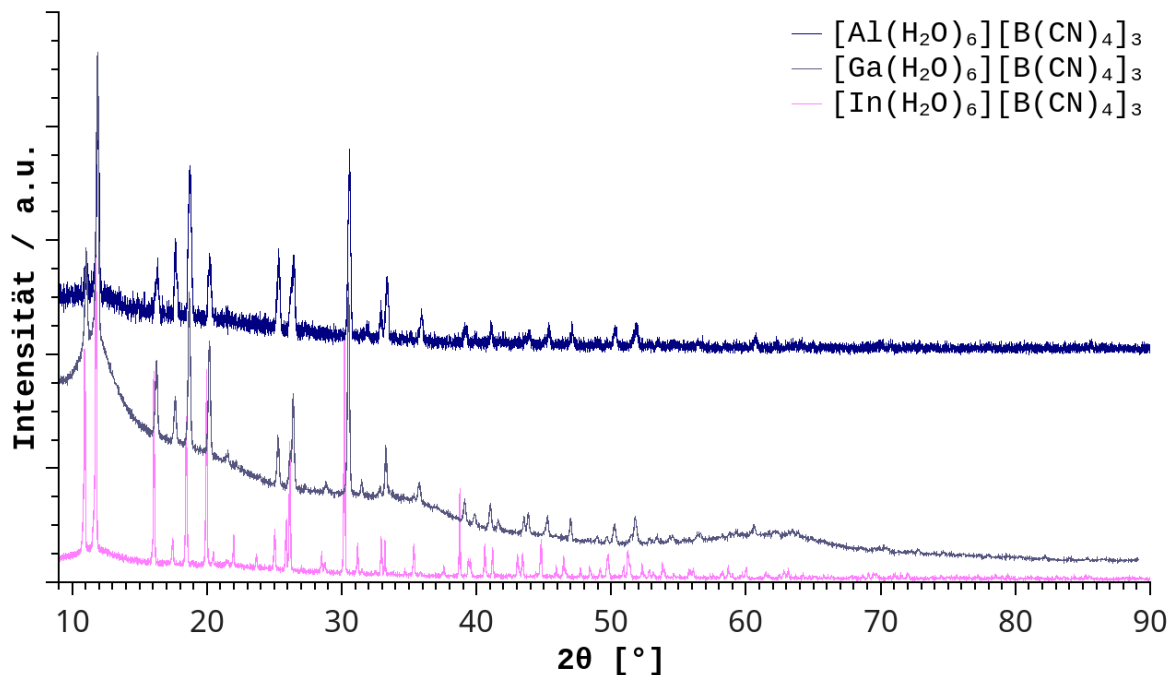


Abbildung 5.1.: Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $[M(H_2O)_6][B(CN)_4]_3$ ($M = Al^{3+}$, Ga^{3+} und In^{3+}) in dem Bereich zwischen 9° und 90° (2θ).

Die neuen Salze $[M(H_2O)_6][B(CN)_4]_3$ mit $M = Al^{3+}$, Ga^{3+} und In^{3+} kristallisieren in der rhombedratischen Raumgruppe $R\bar{3}c$, Nr. 167 mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle und sind damit isotruktuell zu $[Fe(H_2O)_6][B(CN)_4]_3$ [73] und isotypisch zu $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ [87] oder $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ [88]. ORTEP-Plots sowie detaillierte kristallografische Daten sind in den Abbildungen B.1, B.6 und B.10 sowie in den Tabellen 1, 2 und 3 im Anhang dargelegt. Zwischen den Komplexkationen $[M(H_2O)_6]^{3+}$ ($M = Al^{3+}$, Ga^{3+} und In^{3+}) und den stöchiometrisch benötigten dreien $[B(CN)_4]^-$ -Anionen liegen keine koordinativen Bindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen vor. Die Koordinationssphäre der Metallkationen ist durch sechs verzerrt oktaedrisch angeordneten Wassermoleküle abgesättigt

(Abbildung 5.2). Beispiele, in denen dieser Koordinationspolyeder auftritt, sind z.B. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ [73] oder $[\text{Al}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\text{Br}_{12}$ [89].

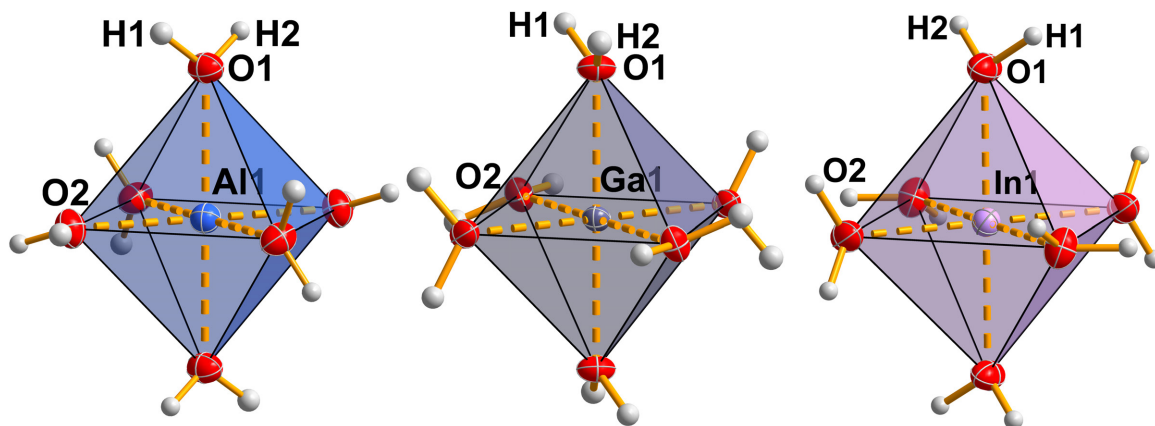


Abbildung 5.2.: Darstellung der von Wassermolekülen oktaedrisch umgebenen Metallkationen in den Verbindungen $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ ($M = \text{Al}^{3+}$ (**links**), Ga^{3+} (**mitte**) und In^{3+} (**rechts**)). Koordinative Bindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.

Die $M1\text{-O}1$ Abstände ($M1 = \text{Al}1, \text{Ga}1, \text{In}1$) betragen $1,8778(6) \text{ \AA}$ ($\text{Al}1\text{-O}1$), $1,9501(1) \text{ \AA}$ ($\text{Ga}1\text{-O}1$) und $2,1255(1) \text{ \AA}$ ($\text{In}1\text{-O}2$). Mit zunehmendem Radius des Metallkations, vergrößert sich der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom und dem Metallkation. Die $\text{O}1\text{-M}1\text{-O}1$ Winkel zeigen Abweichungen vom ideal oktaedrischen 90° -Winkel in Verbindung $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ um $-0,12^\circ$ (4x) und $+0,44^\circ$ (4x), in $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ um $\pm 0,4^\circ$ (jeweils 4x) und in $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ um $-1,27^\circ$ (4x) und $+0,27^\circ$ (4x) auf. Dementsprechend ergeben sich für die $\text{O}1\text{-O}1$ Abstände in der äquatorialen Ebene zwei unterschiedliche Kantenlängen ($\text{O}1\text{-O}1$ Abstände in $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: $2,653(1) \text{ \AA}$ und $2,659(2) \text{ \AA}$; $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: $2,746(1) \text{ \AA}$ und $2,766(1) \text{ \AA}$; $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: $3,013(1) \text{ \AA}$ und $2,999(1) \text{ \AA}$). Das Komplexkation liegt verzerrt in der O_h Symmetrie vor.

Das B-Atom im Tetracyanidoboratanion ist von vier Cyanidgruppen umgeben und weist in den in diesem Abschnitt vorgestellten Strukturen eine verzerrte T_d Symmetrie auf. Die Beträge der C-B-C Winkel und B-C-N Winkel der drei neuen, isostrukturellen Verbindungen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt und zeigen eine deutliche Abweichung von den Idealwerten eines Tetraeders.

Die B1-C1/C2 Abstände betragen in $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ und $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ $1,5884(1) \text{ \AA}$ (2x), $1,5932(1) \text{ \AA}$ (2x) sowie $1,588(3) \text{ \AA}$ (2x), $1,586(3) \text{ \AA}$ (2x). In der Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ liegen die Abstände bei $1,591(1) \text{ \AA}$ (2x) und $1,590(1) \text{ \AA}$ (2x) und sind damit etwas länger. Die Abstände der C-N Bindungen betragen für

C1-N1 und C2-N2 in $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ 1,1405(1) Å (2x) und 1,1407(1) Å (2x), in $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ 1,141(3) Å (4x) und in $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ 1,145 Å (2x) und 1,1139 Å (2x). Durchschnittlich ergibt das eine Zunahme von der Aluminium- zur Indiumstruktur um 0,006 Å. Diese Zunahme ist zwar als nicht signifikant zu bewerten, allerdings zu erwarten, da die Elektronen des σ -CN-Orbitals mit steigenden Kationenradius energetisch heraufgesetzt werden, wodurch die M-N1/2 Wechselwirkung gestärkt und im Umkehrschluss die C-N Wechselwirkung geschwächt wird, was mit einer Verlängerung der Bindung einhergeht.

Die C-N Abstände der drei neuen Salze stimmen gut mit den Daten bekannter Tetracyanidoboratverbindungen mit einwertigen, zweiwertigen Metallkationen sowie dem dreiwertigen Fe^{3+} -Kation (Tabelle 5.1) überein. Die Daten in der tabellarische Übersicht bestätigen den strukturellen Zusammenhang zwischen den M-N sowie C-N Bindungslängen und zeigt ,dass die Verzerrung also die Polarisierbarkeit des großen, einfach negativ geladenen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions vom Kationenradius, dessen Ladung sowie von den Donorliganden abhängig ist.

Tabelle 5.1.: Ausgewählte Bindungslängen in Tetracyanidoboratverbindungen mit Metallkationen. Sortiert nach steigendem Metallkationenradius (MKR) nach Shannon [90]).

KZ = Koordinationszahl.

Kation, KZ	MKR /Å	M-N /Å	B-C /Å	C-N /Å	C-B-C /°	B-C-N /°	Lit.
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺ , 6	0,675	isoliert	1,5884(1) (2x), 1,5932(1) (2x)	1,1405(1) (2x), 1,1407(1) (2x)	107,37(4) (2x), 109,73(5), 109,74(5), 111,24(1), 111,43(10)	177,22(9) (2x), 177,50(1) (2x)	(1)
Li ⁺ , 4	0,730	2,352(2) (4x)	1,5842(8) (4x)	1,142(1) (4x)	109,47 (6x)	180 (4x)	[72]
[Ga(H ₂ O) ₆] ³⁺ , 6	0,760	isoliert	1,588(3) (2x), 1,586(3) (2x)	1,141(3) (4x)	107,54(1) (2x), 109,41(1) (2x), 111,6(3), 111,3(3)	177,3(2) (2x), 177,6(3) (2x)	(2)
[Fe(H ₂ O) ₂ {κ ² N}] ²⁺ , 6	0,785	2,168(2)	1,599(3) bis 1,601(3)	1,143(3) (2x), 1,149(3) (2x)	105,5(2) bis 111,6(2)	174,448(1) bis 177,235(1)	[73]
[Fe(DMF) ₆] ²⁺ , 6	0,785	isoliert	1,586(3) bis 1,593(3)	1,135(2) bis 1,138(2)	107,7(1) bis 110,6(2)	177,9(2) bis 178,9(2)	[73]
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ , 6	0,785	isoliert	1,5905(9) bis 1,592(1)	1,139(1) bis 1,140(1)	107,39(4) bis 111,55(4)	177,24(8) bis 177,28(7)	[73]
[Mg(H ₂ O) ₂] ²⁺ , 6	0,860	2,1843(7)	1,592(2) bis 1,599(2)	1,135(1) bis 1,139(1)	105,46(9) bis 111,58(9)	174,53(8) bis 177,45(9)	[78]
[Mg(H ₂ O) ₆] ²⁺ , 6	0,860	isoliert	1,587(2) bis 1,599(2)	1,139(2) bis 1,140(2)	107,5(1) bis 111,30(1)	176,4(1) - 179,4(1)	[78]
[Mg(DMF) ₆] ²⁺ , 6	0,860	isoliert	1,588(2) bis 1,594(2)	1,138(2) bis 1,143(2)	107,79(9) bis 110,7(1)	177,9(1) bis 178,9(1)	[78]
[In(H ₂ O) ₆] ³⁺ , 6	0,94	isoliert	1,590 (2x), 1,591 (2x)	1,1139 (2x), 1,145 (2x)	107,435(2) (2x), 109,239(2) (2x), 111,750(2), 111,788(2)	176,97 (2x) und 177,41 (2x)	(3)
[In(H ₂ O) ₂] ³⁺ , 8	1,06	2,681(4) (2x), 2,676(4) (2x), 2,739(8) (2x)	1,598(7), 1,597(5), 1,588(7), 1,591(5)	1,143(5), 1,143(7), 1,139(5), 1,148(8)	111,201(3), 110,077(4), 109,881(3), 108,686(3), 108,536(3), 108,396(4)	177,794(4), 174,489(4), 179,515(5), 177,479(4)	(4)
Na ⁺ , 4	1,13	2,352(2) (4x)	1,575(2) (4x)	1,130(3) (4x)	109,47 (6x)	180 (4x)	[72]

5. Ergebnisse und Diskussion

Kation, KZ	MKR /pm	M-N /Å	B-C /Å	C-N /Å	C-B-C /°	B-C-N /°	Lit.
$\text{Na}^+ \cdot \text{THF}$, 5	1,14	2,484(2) (2x), 2,475(3), 2,477(3)	1,590(3) (2x), 1,588(4), 1,589(4)	1,133(2) (2x), 1,135(4), 1,141(3)	109,4(1) (2x), 109,9(1) (2x), 108,8(2), 109,4(2)	178,7(2), 178,9(2), 179,1(3), 179,3(3)	[72]
Ag^+ , 4	1,14	2,244(2) (4x)	1,589(2) (4x)	1,131(3) (4x)	109,47 (6x)	180(4x)	[57]
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, 8	1,26	2,5375(5) bis 2,5615(5)	1,5848 bis 1,5920	1,1479 bis 1,1500	107,04 bis 112,94	174,37 bis 178,96	[78]
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$, 8	1,26	2,5650(8) bis 2,5983(8)	1,587(2) bis 1,594(1)	1,140(1) bis 1,143(1)	108,26(8) bis 111,03(8)	175,78(9) bis 179,32(9)	[78]
$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, 8	1,40	2,6812(2) (4x), 2,736(2) (2x)	1,588(3), 1,592(2) (2x), 1,597(4)	1,139(3), 1,142(2), 1,143(3) (2x)	108,52(1) bis 110,84(2)	174,1(2) bis 177,45(2)	(18)
$[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$, 8	1,40	2,7065(8), 2,7022(9), 2,6991(9), 2,6626(6)	1,5922(5), 1,6060(3), 1,5913(4), 1,6038(5)	1,1382(3), 1,1371(2), 1,1523(3), 1,1420(4)	107,357(3) bis 110,343(3)	177,746(6) bis 179,320(3)	(19)
K^+ , 8	1,65	2,244(2) (4x)	1,595(1) (4x)	1,142(1) (4x)	108,83(4) (4x), 110,77(7) (2x)	178,68(9) (4x)	[57, 60, 72]
$\text{K}^+ \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, 8	1,65	3,1978(8), 2,9045(7), 2,9294(7), 2,9562(7), 2,9456(7), 2,9724(6)	1,5889(8), 1,5880(8), 1,5949(8), 1,5937(7)	1,1502(8), 1,1522(8), 1,1482(9), 1,1510(8)	109,62(4), 109,90(4), 108,68(4), 109,06(5), 110,16(5), 109,41(5)	179,30(7), 178,20(7), 178,93(8), 178,95(6)	[91]
Tl^+ , 8	1,73	3,029(6) (4x), 3,190(6) (4x)	1,581(5) (4x)	1,139(7) (4x)	109,0(2) (4x), 110,5(4) (2x)	178,3(6) (4x)	[72]
Rb^+ , 8	1,75	3,065(1) (4x), 3,226(2) (4x)	1,590(1) (4x)	1,136(2) (4x)	108,79(5) (4x), 110,8(1) (2x)	178,4(2) (4x)	[72]
$[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, 8	1,75	2,740(3) (2x), 2,682(3) (2x), 2,677(3) (2x)	1,589(6), 1,592(2) (2x), 1,598(5)	1,139(5), 1,142(5), 1,143(5), 1,145(5)	108,4(3) bis 111,2(3)	174,5(4) bis 179,5(4)	(17)
Cs^+ , 8	1,88	3,232(5) (4x), 3,349 (5) (4x)	1,582(5) (4x)	1,127(7) (4x)	109,1(2) (4x), 110,3(4) (2x)	178,5(5) (4x)	[72]

Während Verbindungen mit sehr kleinen, leichten, einfach positiv geladenen Kationen wie z. B. $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$, $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ und $\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4]$ [57, 72] keine Anionenverzerrungen aufweisen, zeigen Verbindungen mit höher geladenen Kationen, THF-, CH_3CN -Liganden oder Wasserstoffbrückenbindungen wie in $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ oder $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ eine deutliche Verzerrung des Tetracyandioboratanions auf [78, 91]. Für die tetraedrischen Boratanionen in den Verbindungen $M[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ ($M = \text{Li}^+$, K^+ , Cs^+ , Ag^+ [64, 92]) oder $M[\text{BF}_4]$ ($M = \text{Na}^+$, Tl^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} [93, 94]) wurden ebenfalls Anionensymmetrieverzerrungen beschrieben. Auf Grund dieser Symmetrierniedrigung werden vor allem spektroskopische Analysen genutzt, um die Bindungsverhältnisse und den Strukturaufbau von Boratcyanoverbindungen eindeutiger zu charakterisieren. Die IR(ATR)- und RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen für die drei neuen Salze folgen daher in einem späterem Abschnitt. Zunächst folgt eine Abbildung (5.3) der Packungsbilder der Ionen der drei neuen, isostrukturellen Tetracyanidoborate.

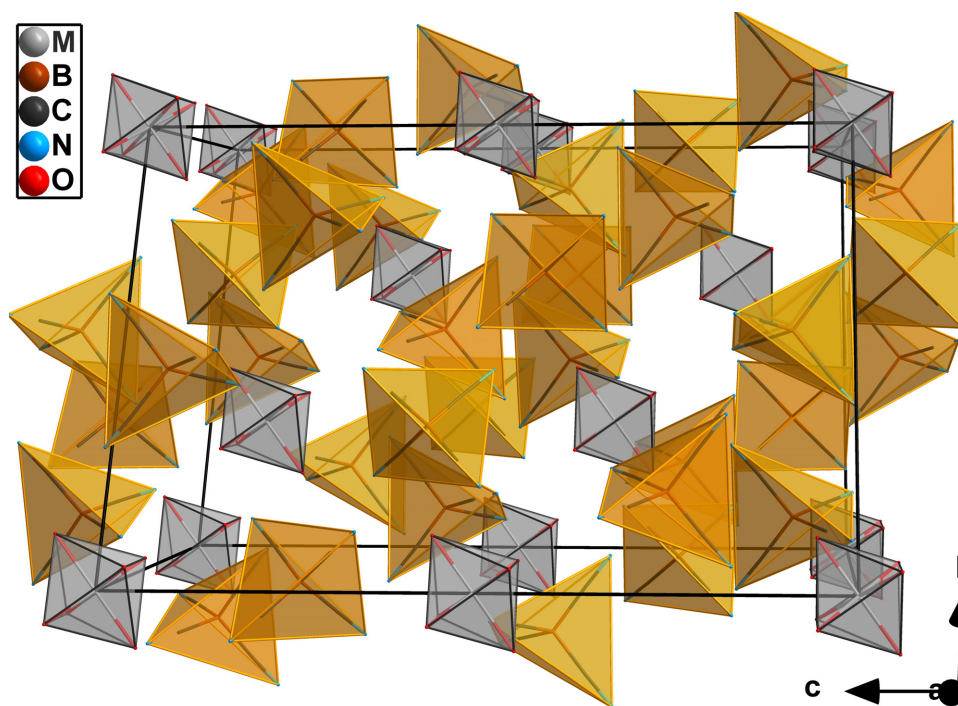


Abbildung 5.3.: Packungsbild der Ionen der Verbindungen $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ ($M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} und In^{3+}) entlang der kristallografischen a -Achse. Die Darstellung der Atome erfolgt als Wire-and-Stick-Modell, wobei die Komplexbkationen als Oktaeder (grau) und die $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen als Tetraeder (orange) gekennzeichnet sind. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

Die Anionen und Kationen liegen in Lagen entlang der kristallografischen a -Achse parallel

zur (O12)-Ebene. Die Metallkationen liegen auf der $6b$ Wyckoff-Position $\bar{3}$ Symmetrie und die $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen auf der Punktlage $18e$ mit zweifacher Rotationssymmetrie. Es zeigt sich dasselbe dreidimensionale Netzwerk mit hoher Raumausfüllung wie bei den Verbindungen $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ [73] und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [95]. Allgemein ist die Dimensionalität der Verknüpfung von Tetracyandioborat-Anionen maßgeblich von der Anzahl der koordinativen Bindungen zu den N-Atomen der terminalen funktionalen CN Gruppen und der Anlagerung von Solvatmolekülen an das Metallkation und den daraus resultierenden Wechselwirkungen abhängig. Häufig zeigt sich für Tetracyandioboratverbindungen mit Metallkationen ein dreidimensionales Netzwerk (Tabelle 3.2, Einführung).

Für die weitere Charakterisierung der neuen Salze wurden IR(ATR)- und RAMAN-spektroskopische Analysen vermessen, da das Tetracyanidoboratanion 21 Schwingungsfreiheiten besitzt, von denen theoretisch 12 Fundamentalschwingungen in der Spektroskopie beobachtet werden können [57]. Wie aus den bisher dargelegten Fakten hervorgeht, ist das Tetracyanidoboratanion sehr sensibel gegenüber dem Kation und dessen Wechselwirkungen. Bei abnehmenden interionischen Wechselwirkungen, welche mit einer Schwächung und damit einer Vergrößerung der C-N Abstände einhergehen, können die Banden der C-N Streckschwingungen bei kleineren Wellenzahlen beobachtet werden. In Tabelle 5.2 sind einige analytische IR- und RAMAN-Daten der asymmetrischen C-N Streckschwingung sowie die dazugehörigen C-N Abständen ausgewählter Tetracyanidoboratsalzen, die diesen Trend bestätigen, aufgelistet.

Tabelle 5.2.: Schwingungsspektroskopische Daten der asymmetrischen C-N Streckschwingung und C-N Bindungslängen ausgewählter Tetracyanidoboratverbindungen mit Metallkationen. Sortiert nach steigendem Metallkationenradius (nach Shannon [90]).

Kation	IR / cm^{-1}	RAMAN / cm^{-1}	C-N / \AA	Lit.
H^+	2181, 2231, 2291	2231, 2291	1,144 (2) (2x), 1,143(2) (2x)	[71]
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2478, 2515	2246, 2256	1,1405(1) (2x), 1,1407(1) (2x)	(1)
Li^+	2262	2263	1,142(1) (4x)	[72]
$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2322, 2336	2233, 2245	1,141(3) (4x)	(2)
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\{\kappa^2\text{N}\}]^{2+}$	2227, 2265	*	1,143(3) (2x), 1,149(3) (2x)	[73]
$[\text{Fe}(\text{DMF})_6]^{2+}$	2222	*	1,135(2) bis 1,138(2)	[73]
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2246, 2254	2410, 2966	1,139(1) bis 1,140(1)	[73]
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	2234, 2246, 2263, (+ Schulter: 2268)	2235, 2248, 2264 (+ Schulter)	1,135(1) bis 1,139(1)	[78]
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	*	2237, *	1,139(2) bis 1,140(2)	[78]
$[\text{Mg}(\text{DMF})_6]^{2+}$	2222	2222	1,138(2) bis 1,143(2)	[78]
Mg^{2+}	2234, 2280	2234, 2280	*	[78]
$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2258, 2323	2222, 2246	1,145 (2x), 1,1139 (2x)	(3)
$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	2439, 2470, 2491	*	1,139(5), 1,143(5), 1,143(7), 1,148(8)	(4)
Na^+	2252	2252	1,130(3) (4x)	[72]
Ag^+	2206, 2227, 2257	2206, 2227, 2256	1,131(3) (4x)	[57]
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	2244, 2256	2233, 2264	1,1479(7) bis 1,1500(8)	[78]
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$	*	*	1,140(1) bis 1,143(1)	[78]
$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	2242, 2273, 2323	2230, 2244, 2252	1,588(3), 1,592(2) (2x), 1,597(4)	(18)
$[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$	2243, 2323	2244, 2253**	1,1382(3), 1,1371(2), 1,1523(3), 1,1420(4)	(19)
K^+	2234	2183, 2204, 2233	1,142(1) (4x)	[57, 60]

* keine weiteren Angaben gegeben.

** vierfach aufgespalten.

Kation	IR / cm^{-1}	RAMAN / cm^{-1}	C-N / \AA	Lit.
$\text{K}^+ \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	2232	2184, 2205, 2233	1,1502(8), 1,1522(8), 1,1482(9), 1,1510(8)	[91]
Tl^+	2225	2224	1,139(7) (4x)	[72]
Rb^+	2232	2232	1,136(2) (4x)	[72]
Cs^+	2230	2230	1,127(7) (4x)	[72]
$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	2242, 2273, 2323	2230, 2244, 2252	1,588(3), 1,592(2) (2x), 1,597(4)	(18)
$[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$	2243, 2323	2244, 2253**	1,1382(3), 1,1371(2), 1,1523(3), 1,1420(4)	(19)
K^+	2234	2183, 2204, 2233	1,142(1) (4x)	[57, 60]
$\text{K}^+ \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	2232	2184, 2205, 2233	1,1502(8), 1,1522(8), 1,1482(9), 1,1510(8)	[91]
Tl^+	2225	2224	1,139(7) (4x)	[72]
Rb^+	2232	2232	1,136(2) (4x)	[72]
Cs^+	2230	2230	1,127(7) (4x)	[72]

* keine weiteren Angaben gegeben.

** vierfach aufgespalten.

Die experimentellen und berechneten (Funktion: B3LYP, Basissatz: 6-31G*) IR(ATR)- sowie RAMAN-Spektren der drei neuen $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -Salze ($M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} und In^{3+}) sind im Anhang in Abbildung B.3, B.8 und B.12 abgebildet. In Abbildung 5.4 ist der Bereich zwischen 2200 - 2600 cm^{-1} , in welchem die Banden für die asymmetrischen C-N Streckschwingungen zu erwarten sind, für die Verbindung $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ exemplarisch dargestellt.

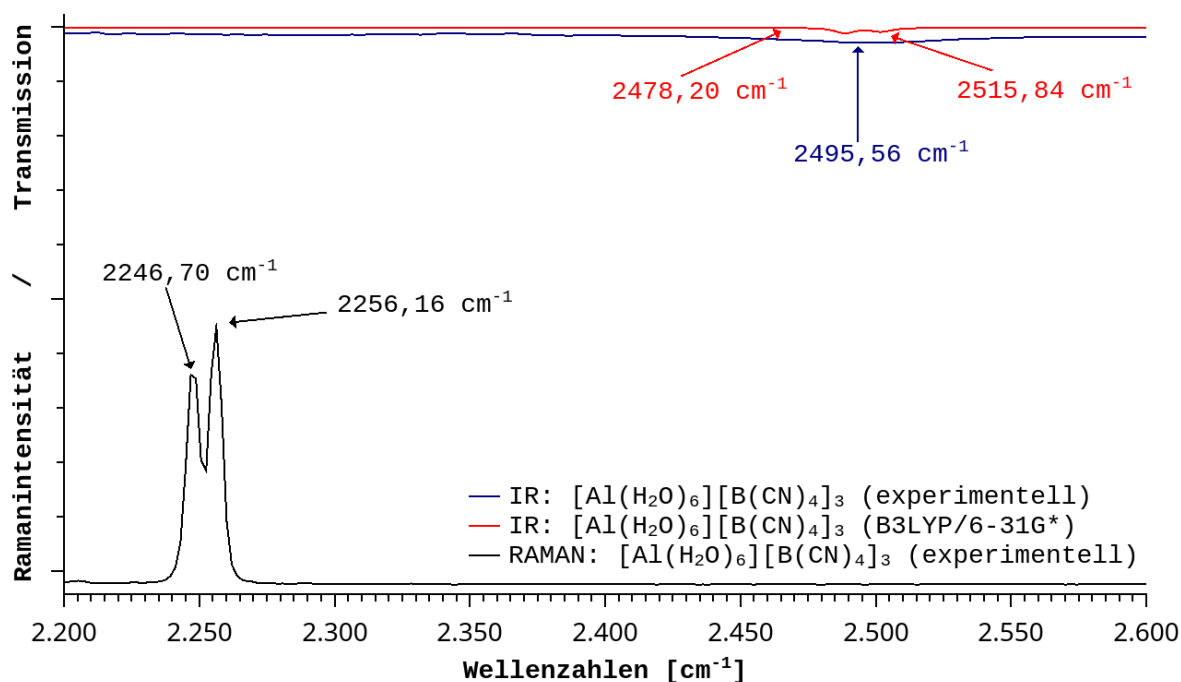


Abbildung 5.4.: Experimentelles (blau) und berechnetes (rot) (Funktion: B3LYP, Basissatz: 6-31G*) IR-Spektrum sowie experimentell aufgenommenes RAMAN-Spektrum (schwarz) der Verbindung $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ im Bereich zwischen 2200 - 2600 cm^{-1} .

Eine sehr schwache Bande der asymmetrischen C-N Streckungsbande erscheint für $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ im experimentell aufgenommenen IR(ATR)-Spektrum bei 2495,56 cm^{-1} . Im kalkulierten IR-Spektrum sowie im RAMAN-Spektrum ist diese Bande aufgespalten. Da die Aufspaltung im experimentell aufgenommenen IR(ATR)-Spektrum nicht zu sehen ist, könnte durch die verbreiterte O-H Valenzschwingungsbande um 3250 cm^{-1} hervorgerufen werden. Denn eine Aufspaltung ist zu erwarten. Die p -Orbitale der dreiwertigen Hauptgruppenelementkationen Al^{3+} , Ga^{3+} und In^{3+} liegen energetisch hoch genug, um mit dem leeren π^* -CN-Orbital zu interagieren. Dadurch treten zwei unterschiedliche Elektronenflüsse auf, die zu zwei unterschiedlichen C-N Streckmodi führen. Die Orbitalenergien der p -Orbitale z. B. der Alkalimetallkationen sowie von Thalliumkationen sind zu dieser Interaktion dagegen nicht befähigt. Daher zeigen die asymmetrischen C-N Streckungsbanden dieser Salze keine Aufspaltung (Tabelle 5.2). Die einzig bisher beschriebene Tetracyanidoboratverbindung in der diese Interaktion ebenfalls beobachtet wurde, ist das $\text{Cu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ [72]. Die IR(ATR)- und RAMAN-Spektren der Salze $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ und $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ zeigen für die asymmetrischen C-N Streckungsbanden dasselbe Aufspaltungsmuster wie es für das Hexa-aqua-aluminium-tri-

tetracyanidoboratsalz gemessen, berechnet und hier beschrieben wurde.

Eine Betrachtung der Lagen der asymmetrischen C-N Streckungsschwingungsbanden der drei Hauptgruppenmetalltetracyandioboratsalzen lässt einen Trend erkennen. Infolge abnehmender interionischer Wechselwirkungen vom Aluminium- über das Gallium- zum Indiumkomplekxkation zu den Tetracyanidoboratanionen verschiebt sich die asymmetrische C-N Streckschwingungsbande in Richtung kleinerer Wellenzahlen. Dies korreliert gut mit der leichten Zunahme des C-N Abstandes im $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion vom Aluminium- zum Indiumsalz. Im Vergleich zu den Lagen der asymmetrischen C-N Streckschwingungsbanden von Tetracyanidoboratsalzen mit einwertigen und zweiwertigen Kationen, die zwischen $2225 - 2290 \text{ cm}^{-1}$ detektiert wurden, sind die Banden der drei neuen Salze zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dieser Fakt lässt die auftretenden interionischen Wechselwirkungen in den $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -Salzen ($M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} und In^{3+}) als sehr schwach charakterisieren.

In den experimentellen sowie berechneten IR(ATR)- und RAMAN-Spektren sind weiterhin die B-C Schwingungen zwischen $1079 - 1621 \text{ cm}^{-1}$ und bei 500 cm^{-1} sichtbar. Die C-B-C Schwingung bei 150 cm^{-1} wurde nicht gemessen.

Ein IR(ATR)-Spektrum eines 24 Stunden in trockenem Acetonitril über 3 \AA Molsieb refluxierten $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -Salzes (Abbildung B.4, Anhang) zeigt, dass Wasserliganden teilweise durch Acetonitrilmoleküle ausgetauscht werden können. Aus der IR(ATR)-Messung kann jedoch kein Anlagerungstyp (siehe [96]) erschlossen werden. Zu der Bildung eines röntgenkristallografisch untersuchbaren Einkristalles kam es nicht.

Das Signal des Kohlenstoff-Atoms des Tetracyanidoboratanions erscheint für alle drei neuen Hauptgruppenmetalltetracyanidoboratsalze im ^{13}C -NMR als Quartett zwischen $121,34$ und $124,55 \text{ ppm}$, mit einer Kopplungskonstante (4J) von $144,43 \text{ Hz}$. Die Teilung (1:1:1:1) resultiert aus der Kopplung mit dem $^{11}\text{-Bor}$ Kern. Das Signal des Bor-Atoms erscheint für $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ bei $-38,22 \text{ ppm}$, für $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ bei $-38,15 \text{ ppm}$ und für $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ bei $-37,73 \text{ ppm}$. Eine Tieffeldverschiebung geht mit einer Erhöhung der Elektronendichte am Bor-Kern einher, was mit der leichten C-N Bindungslängenzunahme sowie der Abnahme der interionischen Wechselwirkungen vom $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ zum $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ erklärbar ist. Die Verschiebungen stimmen gut mit den Daten von bisherigen publizierten Tetracyanidoboratsalzen überein [72]. Innerhalb der unterschiedlich substituierten Cyanoborate ($[\text{BA}_x(\text{CN})_y]^-$ mit $A = \text{S}, \text{H}, \text{B}_6\text{F}_5, \text{F}$; $x = 0 - 3$; $y = 1 - 3$), hat das vierfach Cyanid substituierte Boratanion die höchste Verschiebung (für das nackte $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion wurde eine chemische Verschiebung bei $-38,66 \text{ ppm}$ berechnet [97]) [97–100]. Daher hat dieses Anion den Vorteil schwächer

koordinierender zu wirken als die eben aufgeführten Anionen.

Die thermischen Eigenschaften der drei neuen Salze wurden mit Hilfe von Thermogravimetrische Analysen und Dynamische Differenz Kalorimetrie Messungen durchgeführt. Für alle drei Salze wurden jeweils drei endotherme Signale in der DSC-Kurve gemessen (Tabelle 5.3).

Tabelle 5.3.: Peaktemperatur- und Enthalpieangabe der endothermen Signale für die $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -Salze ($M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} und In^{3+}) in der DSC-Messung (Aufheizrate: 5 K/Min, Temperaturbereich: 25°C - 500°C).

Kation	Signal 1 (Enthalpie) /°C (/KJ/mol)	Signal 2 (Enthalpie) /°C (/KJ/mol)	Signal 3 (Enthalpie) /°C (/KJ/mol)
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	96,28 (9,93)	209,64 (162,77)	288,07 (5,18)
$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	50,02 (38,48)	163,82 (7,06)	254,89 (100,88)
$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	133,88 (423,79)	250,71 (6,07)	319,59 (0,21)

Für die isostrukturelle Verbindung $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ sind vier Signale bei 155°C, 277°C sowie 590°C und 686°C ermittelt worden [73]. Damit liegt das erste Signal des Eisensalzes deutlich höher als für die in diesem Abschnitt neuen vorgestellten Salze, was u. a. an den zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindungen in der $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ Verbindung liegen könnte. Der Massenverlust bei 155°C betrug für die Verbindung $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ 25%, welches nicht mit einer Dehydration einhergeht (die bei diesem Wassergehalt 21% betragen müsste). Weitere Untersuchungen wurden an dieser Verbindung nicht durchgeführt.

Für die Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ wurden nach allen drei Signalen (133°C, 250°C, < 350°C) Röntgenpulverdiffraktogramme sowie IR(ATR)-spektroskopische Messungen aufgenommen (Abbildungen B.14 und B.17, Anhang). Die Analysen zeigen eindeutig, dass das Salz nach 250°C zu $\text{InO}(\text{OH})$ und nach 350°C zu In_2O_3 zerfällt. Interessanterweise kann in der TGA-Messung bis 133°C, trotz endothermen Signals in der DSC, kein signifikanter Massenverlust gemessen werden (Abbildung B.13, Anhang). Das in Debey-Scherrer-Geometrie aufgenommene Pulverdiffraktogramm eines unter isothermen Bedingungen (133°C, $3 \cdot 10^{-3}$ mbar, zwei Stunden, Ar) behandelten $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -Salzes (Abbildung B.14, Anhang), zeigt keine veränderte Lage der Reflexe. Die Reflexe im 2θ -Bereich zwischen 9 - 40° sind lediglich von geringerer Güte und Intensität, als die Reflexe eines Pulverdiffraktogramms eines nicht behandelten $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -Salzes. Dies lässt darauf schließen, dass während der thermischen Behandlung nur co-kristallisiertes Lösungsmittel (Wasser), jedoch nicht koordinativ gebundene Wassermoleküle aus der

Festkörperprobe entweichen sind. Eine thermische Trocknung der Salze ist demnach nicht möglich (wie es für einige einwertige Verbindungen und Verbindungen mit seltenen Erden beschrieben wurde [78, 79]). Der Grund könnte in der höheren Gitterenergie liegen.

Aus den Thermogravimetrische Analysen und Dynamische Differenzkalorimetrie Messungen ist weiterhin entnehmbar, dass deutlich unpolarisiertere $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -Salz stabiler ist als das entsprechenden Gallium- bzw. Aluminiumkomplexsalz. Diese Beobachtung wurde ebenfalls z. B. für Verbindungen mit den Tetrahalogenkomplexen $[\text{MX}_4]^-$ ($M = \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) beschrieben [101]. Im Vergleich zu den Schmelzpunkten oder Zersetzungspunkten der in Tabelle 5.4 aufgeführten Salze, liegen die endothermen Signale der drei hier neuen vorstellten Tetracyanidoboratsalzen viel niedriger. Nur gegenüber $\text{In}[\text{ClO}_4]_3$, für welches eine Stabilität bis 272°C beschrieben wurde, zerfällt $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ bei nur 22°C niedriger [102].

Tabelle 5.4.: Schmelz- und Zersetzungstemperaturen einiger Aluminium-, Gallium- und Indiumhaltiger Salze.

Salz	Smp. / $^\circ\text{C}$	Zers. / $^\circ\text{C}$	Lit.
$\text{Al}(\text{PO}_4)$	1800	-	[103]
$\text{In}(\text{PO}_4)$	-	1350	[104]
$\text{In}(\text{ClO}_4)_3$	-	272	[102]
AlCl_3	190	954	[105, 106]
GaCl_3	79	-	[107]

Für einwertige Kaliumsalzen anderer Borate (z.B. $[\text{BF}_x(\text{CN})_y]^-$ ($x = 0 - 3, y = 0 - 3$)) wird ein Anstieg des Schmelzpunktes von $\text{K}[\text{BF}_4]$ [108], über $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ bis hin zu $\text{K}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ beschrieben [60].

Die Löslichkeiten der drei neuen Salze in gängigen Lösungsmitteln sind in Tabelle 5.5 aufgeführt. Gegenüber allen einwertigen $M[\text{B}(\text{CN})_4]$ -Verbindungen ($M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Cu}^+$ und Ag^+ [72]) sind die neuen Salze um fast das fünffache besser löslich in Wasser. Für die homologe Verbindung $\text{Li}[\text{Al}(\text{CN})_4]$ wird von einer Zersetzung in Wasser berichtet [47] und von $M[\text{Ga}(\text{CN})_4]$ ($M = \text{Li}^+, \text{Cu}^+$) eine gute Löslichkeit in z. B. DMF [48]. Für die klassischen Verbindungen wie InCl wird eine Löslichkeit von 15,02 g/l in Wasser bei RT und für InI eine Löslichkeit von 0,16 g/l in Wasser bei RT berichtet [109]. Die drei hier neu vorgestellten Salze sind auffällig gut in unpolaren Lösungsmittel löslich (unlöslich in Hexan). Nur für die Tetracyanidoboratverbindungen mit großen unpolaren Liganden, wie für $[\text{Fe}(\text{DMF})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ [73] und den mit makrocyclischen Polyethern komplexierten Tetracyanidoboratsalzen $[\text{Rb}([18]\text{-Krone-6})][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Cs}([18]\text{-Krone-6})][\text{B}(\text{CN})_4]$ [102].

6)][B(CN)₄] ist mit 0,36 und 0,55 mol/l eine bessere Löslichkeit beschrieben worden [81]. Dies könnte die drei neuen Hauptgruppenmetalltetracyanidoboratsalze der allgemeinen Summenformel $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ ($M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} und In^{3+}) zu guten Ausgangsstoffen in der Organometallchemie machen.

Tabelle 5.5.: Löslichkeiten der Tetracyanidoboratverbindungen $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ ($M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} und In^{3+}) in g · 100 ml⁻¹ bei Raumtemperatur.

Kation	Wasser	Ethanol	Acetonitril	Aceton	THF
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	5,4	1,1	7,1	3,9	12,6
$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	4,0	1,3	8,0	3,1	8,6
$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	4,5	1,6	4,3	4,8	10,6

5.1.2. $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ (4)

Die thermischen Eigenschaftsuntersuchungen des Salzes $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ haben ergeben, dass eine thermische Trocknung nicht möglich ist. Ein weiterer Ansatzpunkt ist die chemische Dehydrierung mit Hilfe einer stark mit Wasser reagierenden Flüssigkeit. Für einen Kristallansatz wurde stöchiometrisch zu den sechs Wasserliganden in der Ausgangsverbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ Thionylchlorid eingesetzt und über eine unter Schutzatmosphäre (Ar) stattfindende Flüssig-Flüssig-Diffusion mit Diethylether bei -40°C zwei Monate inkubiert. Bei der chemischen Reaktion entstehen die Nebenprodukte HCl und SO₂, welche gasförmig aus der Lösung entweichen können. Auf diese Weise konnte eine teilweise entwässerte Verbindung der Summenformel $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ unter Stickstoffkühlung und Argonatmosphäre isoliert und ein Einkristall gewonnen werden, der röntgenkristallografisch untersucht wurde. Eine gleiche Reaktionsdurchführung mit den isostrukturellen Verbindungen $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ und $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ führte bis dato zu keinen kristallinen und damit untersuchbaren Reaktionsprodukten. Bei der direkten Zugabe von Thionylchlorid auf die Tetracyanidoboratsalze mit den dreiwertigen Kationen Al^{3+} , Ga^{3+} und In^{3+} konnte eine exotherme Reaktion mit einem Temperaturanstieg von 25°C auf ~40°C und eine starke Gasentwicklung gemessen und beobachtet werden. Nach bereits 10 Minuten erscheinen die vorher weißen Feststoffe als schwarze und viskose Substanzen. Auch nach vorherigem Lösen der Feststoffe in wasserfreien Acetonitril, Diethylether, THF, DMSO oder Formamid entstanden nach circa 30 Minuten schwarze Produkte. Ebenfalls verhält es sich so bei Diffusionsansätzen bei Raumtemperatur, wobei hier allerdings die Bildung der amorphen, schwarzen Substanzen deutlich langsamer abläuft. Ein Unterschied zwischen dem unterschüssigen,

stöchiometrischen und überschüssigen Einsatz von Thionylchlorid konnte bei allen Reaktionsdurchführungen nicht ermittelt werden. Die (Zersetzungs)produkte aller Ansätze wurden NMR-spektroskopisch untersucht und ergaben in jedem Fall folgende Ergebnisse: Das ^{11}B -NMR (96 MHz, DMSO-d_6) zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -38,59 ppm. Diese chemische Verschiebung ist zum Einen charakteristisch für einfach negativ geladene Borkomplexanionen und zum Anderen für den ^{11}B -Kern des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions. Im ^{13}C -Spektrum (300 MHz, DMSO-d_6) sind neben den jeweiligen Lösungsmittelsignalen (bestimmt nach [110]) zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von 45,01 und 45,28 ppm vorhanden. Diese Signale sind nicht charakteristisch für die Kohlenstoff-Kerne des Tetracyanidoboratanions. Diese würden bei einer chemischen Verschiebung von 120 bis 125 ppm, mit einer Kopplungskonstante (4J) von ~ 144 Hz, erwartet werden. Die Verschiebung zu niederen Frequenzen geht mit einer Verminderung der Elektronendichte am ^{13}C -Kern einher und deutet darauf hin, dass keine Cyanidgruppen mehr am Bor-Kern gebunden sind. In diesem Bereich der Verschiebung treten Signale elektronenziehender Substituenten wie Halogene oder Nitro-, Nitroso- und Sulfonsäuregruppe auf. Dies bedarf jedoch weitere analytische Untersuchungen.

Da Verbindungen mit mehrdimensionalen Netzwerken aufgrund der sehr geringen Löslichkeit zumeist als mikrokristalline Feststoffe erhalten werden, erwies sich das Herabsetzen der Temperatur, um die Diffusionsgeschwindigkeit und damit die Reaktionsgeschwindigkeit zu verlangsamen, für die Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ als erfolgreich. Wie aus den bisher beschriebenen Analysen der Hexa-aqua-metall-tri-tetracyanidoborat-Verbindungen hervorgeht, liegen in der Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ gegenüber den Salzen $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ und $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ die geringsten interionischen Wechselwirkungen vor. Unter diesen Voraussetzungen konnte sich anscheinend gut ein teilweise entwässerter Einkristall mit dem In^{3+} -Kation bilden. Unter Luft erwies sich die neue Verbindung als stark hygroskopisch. Nach Beendigung der Einkristallröntgenstrukturanalytik veränderte sich der farblose Einkristall schon nach wenigen Sekunden in ein weißes, amorphes Salz.

Die Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$, Nr. 11 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist damit isostrukturell zu $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ (**17**) und ähnlich zu $[\text{CoCp}_2][\text{FeI}_4]$ [111]. Ein ORTEP-Plot sowie detaillierte kristallografische Daten sind in der Abbildung B.19 sowie in der Tabelle 4 im Anhang dargestellt. Die Verbindung enthält In^{3+} -Kationen, welche verzerrt quadratisch antiprismatisch von den zwei O-Atomen der Wassermoleküle, welche in *trans*-Stellung zueinander liegen sowie von sechs N-Atomen von jeweils sechs unterschiedlichen Tetra-

cyanidoboratanionen koordiniert sind (Abbildung 5.5).

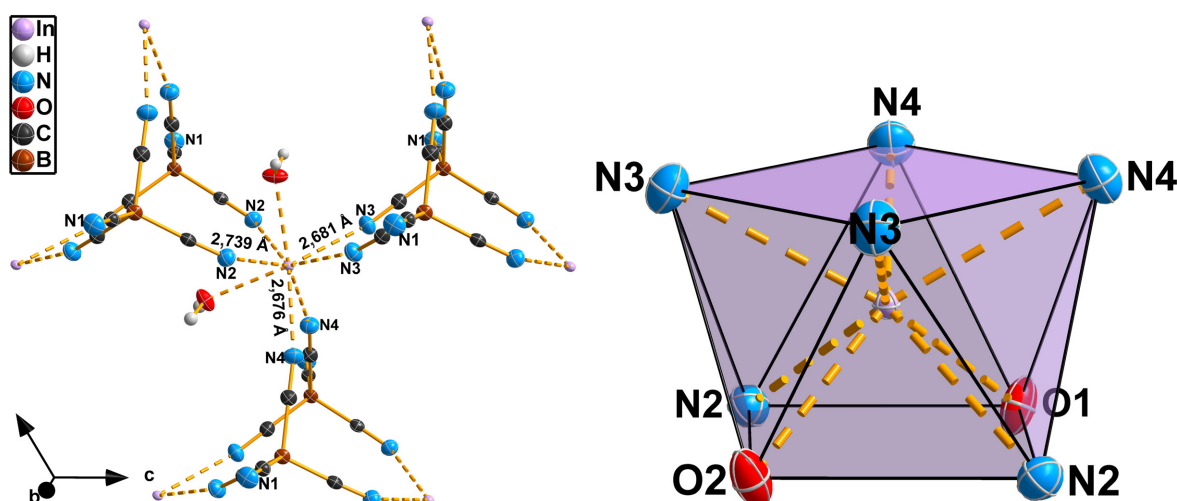


Abbildung 5.5.: Ball-and-Stick-Modelle der verzerrt quadratisch antiprismatisch, heteroleptischen Umgebung des In^{3+} -Kations in $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$. Die gestrichelten Linien zeigen die koordinativen Bindungen zu den N-Atomen der Tetracyanidoboratanionen. H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Links: Darstellung der vollständigen Umgebung eines In^{3+} -Kations.

Rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung des In^{3+} -Kations als Koordinationspolyeder (lila).

Die Kantenlänge des aus N3/4-Atomen gebildeten verzerrten Quadrates betragen 3,362 Å (N3-N4) und 3,205 Å (N3-N3 und N4-N4). Das aus den O1/2- und N2-Atomen gebildete Quadrat weist ebenfalls zwei unterschiedliche Kantenlängen auf. Der N2-O1 Abstand beträgt 3,055 Å und der N2-O2 Abstand 3,048 Å. Die Abweichungen vom ideal quadratischen 90° Winkel betragen innerhalb der von den N3/4-Atomen gebildeten Fläche $\pm 0,027^\circ$ (4x) und in der O1/2-N2 atomare gebildeten Fläche 6,169°, 6,310°, 6,312° und 6,451°. Das Komplexkation liegt verzerrt in der D_{nd} Symmetrie vor.

Der O-In1 Abstand beträgt im Durchschnitt 2,545 Å und ist damit deutlich länger als in $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$. Der O1-In1-O2 Winkel beträgt 106,15°. Die In1-N Abstände sind für jedes koordinierende $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion unterschiedlich. Der längste Bindungsabstand beträgt 2,739 Å (In1-N2), da hier der Raum zusätzlich von den zwei koordinierenden Wassermolekülen ausgefüllt wird die auf Grund Ihrer Polarität abstoßend auf die $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen wirken (Abbildung 5.6, links). Die Bindungslängen zu den umgebungsfreieren N-Atomen der restlichen vier angrenzenden Anionen sind dagegen durchschnittlich um 0,085 Å kürzer. Jeweils eine terminale CN Gruppe (C3-N1) eines Tetracyanidoboratanions bleibt unkoordiniert.

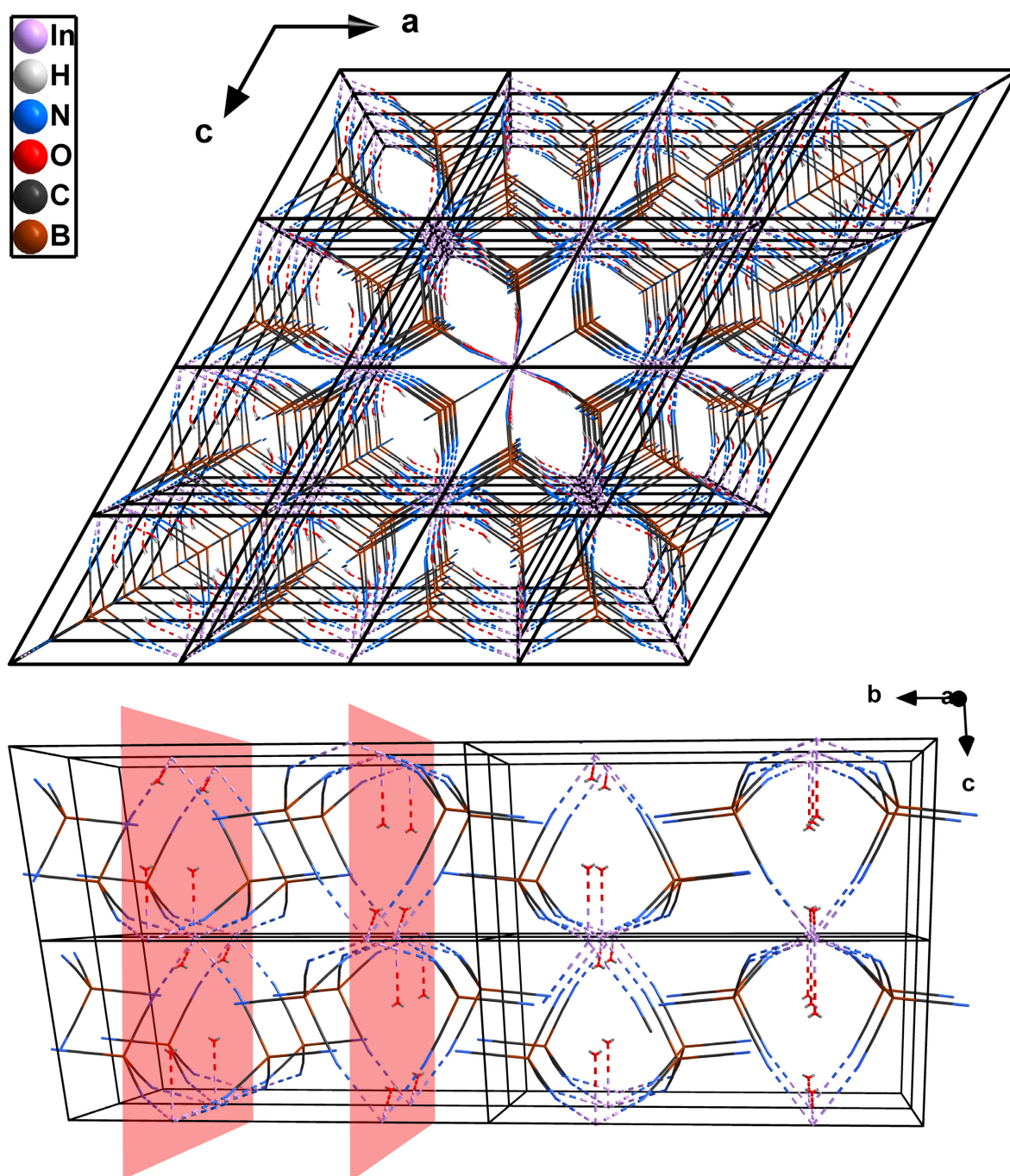


Abbildung 5.6.: Packungsbilder der Ionen der Festkörperstruktur $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ als Wire-Stick-Darstellung in Richtung der kristallografischen b -Achse (**oben**) und in Richtung der kristallografischen a -Achse (**unten**). Gestrichelte Linien zeigen koordinative Bindungen an. Zwei Spiegelebenen sind gekennzeichnet (rot)

Die unteren Hälfte der Abbildung 5.6 zeigt vier Zellen mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a -Achse. Die $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen liegen entlang der z. B. $(0\frac{1}{4}1)$ -Ebene gespiegelt zueinander. Die für die Elektroneutralität notwendigen In^{3+} -Kationen liegen zwischen den Anionen-Schichten auf den langen Kanten der Elementarzelle vor. Die Koordination der Indiumkationen an insgesamt sechs unterschiedliche $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen, führt zu einem dreidimensionalen Netzwerk.

Das Tetracyanidoboratanion liegt verzerrt in der T_d Symmetrie vor. Die B-C und C-N Bindungslängen sowie die C-B-C und B-C-N Winkelgrößen sind in Tabelle 5.1 (Kapitel 5.1.1.) gelistet. Den längsten Bindungsabstand zeigt die nicht koordinierende funktionelle Gruppe C3-N1. Die B-C sowie C-N Abstände sind im Vergleich zu $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ nicht signifikant länger oder kürzer.

In Abbildung 5.7 ist der Bereich eines berechneten IR-Spektrums (Funktion: B3LYP, Basissatz: 3-21G*) zwischen $2400 - 2540 \text{ cm}^{-1}$, in dem die asymmetrische C-N Streck-schwingung zu erwarten ist, vergrößert dargestellt. Das IR-Spektrum von $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ist in Abbildung B.20 im Anhang dargestellt.

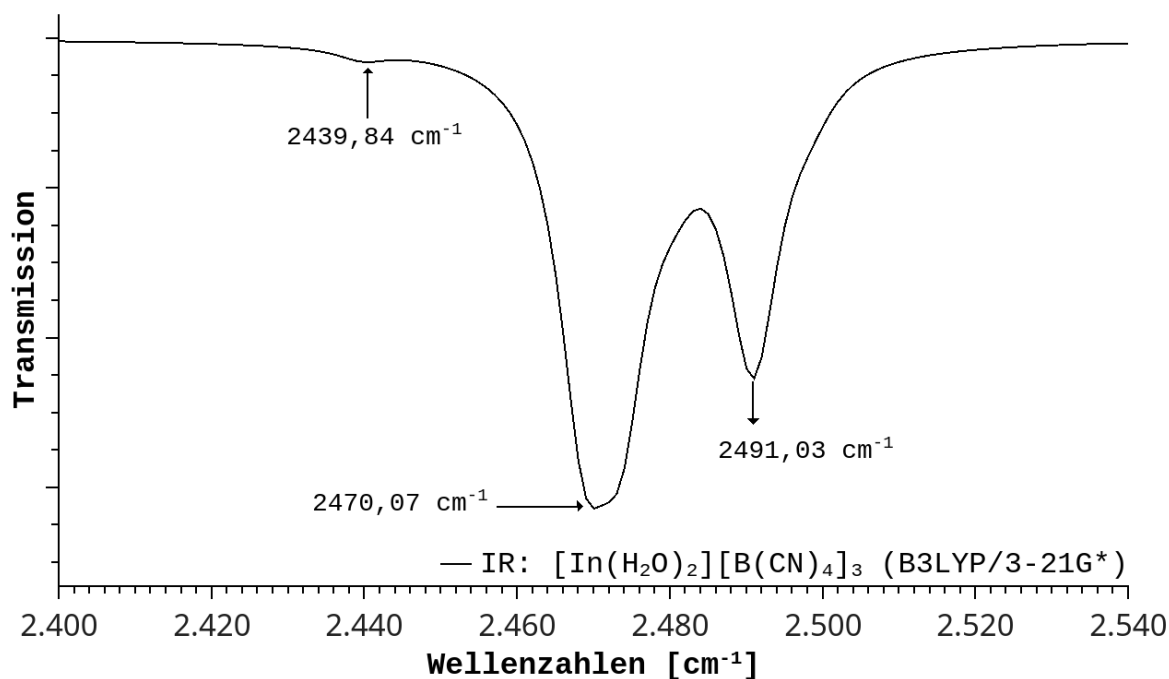


Abbildung 5.7.: Berechnetes IR-Spektrum (Funktion: B3LYP, Basissatz: 3-21G*) der Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ im Bereich zwischen $2400 - 2540 \text{ cm}^{-1}$.

Die C-N Schwingungsbande zeigt eine eindeutige Dreiteilung, was mit der Struktur der Verbindung gut vereinbar ist. Die Bande bei der niedrigsten Wellenzahl ($2439,84 \text{ cm}^{-1}$) ist

der nichtkoordinierenden (längsten) C3-N1 Gruppe zuzuordnen, während die mittellange C3-N1 Bindung der Bande der Wellenzahl $2470,07\text{ cm}^{-1}$ und die kürzesten C-N Bindungen (C1-N3 und C4-N2) der Bande bei der Wellenzahl um $2491,03\text{ cm}^{-1}$ zuzuordnen ist. Damit sind die Banden im Vergleich zu den Hexa-aqua-Verbindungen $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ mit $M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} und In^{3+} deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben, was für schwächere interionische Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation spricht. Von einer komplett ligandfreien Tetracyandioboratverbindungen mit einem dreiwertigen Kation würden noch schwächere interionische Wechselwirkungen erwartet werden können. In dem gesamten Spektrum sind weiterhin die B-C Schwingungen zwischen $920 - 1000\text{ cm}^{-1}$ und um 480 cm^{-1} sowie die C-B-C Schwingung um 150 cm^{-1} sichtbar.

5.1.3. Umsetzung der $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -Salze ($M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} , In^{3+}) mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$

In einer weiteren Versuchsreihe wurden die wasserhaltigen dreiwertigen Tetracyanidoboratverbindungen $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ ($M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} und In^{3+}) mit der stark mit Wasser reagierenden Flüssigkeit Trimethylsilicyanid $((\text{CH}_3)_3\text{SiCN})$ bei Raumtemperatur, wobei Hexamethyldisiloxane $((\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3)$ sowie Blausäure (HCN) entstehen, umgesetzt. Die in Debye-Scherrer-Geometrie aufgenommenen Röntgenbeugungsdiagramme zeigten keine Reflexe. Die amorphen Reaktionsprodukte konnten allerdings direkt nach der Synthese IR(ATR)-spektroskopisch untersucht werden. Aus dem IR(ATR)-Spektren (Abbildung 5.8) geht hervor, dass das Reaktionsprodukt $((\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3)$ in allen drei Reaktionsdurchführungen entstanden ist (für ein Vergleich der Bandenlagen siehe Tabelle 5.6). HCN kann in keinen der drei Spektren beobachtet werden. Es ist davon auszugehen, dass HCN auf Grund seines hohen Dampfdruckes (817 hPa , 20°C) während der unter Luft stattfindenden IR(ATR)-Messung aus den Festkörperproben entwichen ist. Weiterhin ist noch $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ vorhanden, was auf den überschüssigen Einsatz der Flüssigkeit zurückgeht, da diese sowohl als Trocknungsreagenz als auch als Lösungsmittel dient. Eine vollständige Entwässerung unter diesen Reaktionsbedingungen ist nur beim $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -Salz zu beobachten, da hier keine O-H Streckschwingungen um die Wellenzahl 3250 cm^{-1} zu beobachten sind. Im IR(ATR)-Spektrum der mit Trimethylsilicyanid behandelten Salze $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ und $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ sind dagegen eindeutig O-H Streckschwingungsbanden von Wassermolekülen um 3250 cm^{-1} zu beobachten. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass diese Messergebnisse nicht präzise klären können, ob bei dieser Syntheseroute ligandenfreie, dreiwertige $M[\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -

Salze entstehen, da die IR(ATR)-Messungen unter Luft stattfanden und die Stärke der Hygroskopie der Salze noch nicht bekannt ist. Die teilweise entwässerte Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ erwies sich bereits als stark hygroskopisch.

Eine vergrößerte Abbildung 5.8 des Bereiches zwischen $2000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$, in dem die asymmetrischen C-N Streckungsschwingungen zu erwarten sind, lässt keine aussagekräftige Interpretationsmöglichkeit zu, da die Intensitäten der Banden zu schwach sind. In allen drei Spektren sind ansonsten die B-C Schwingungen zwischen $920 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ und um 505 cm^{-1} sichtbar. Die Bandenlage aller drei Reaktionsprodukte im Fingerprintbereich lassen darauf schließen, dass die Produkte sich strukturell sehr ähneln müssen.

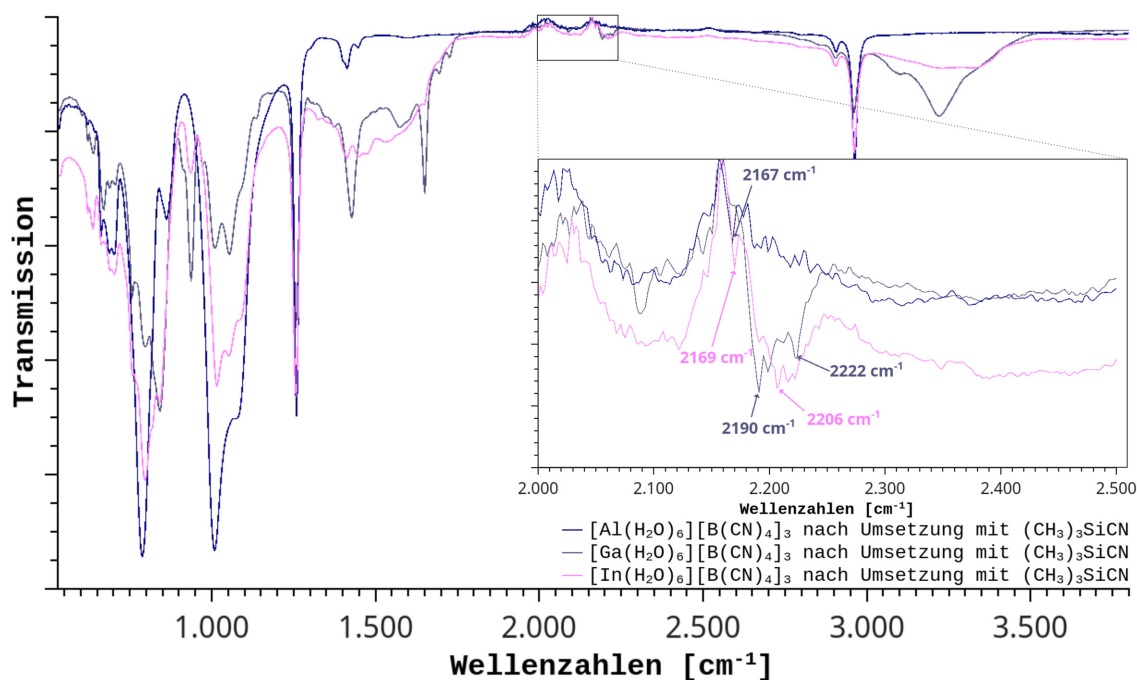


Abbildung 5.8.: IR(ATR)-Spektren der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung der $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -Salze ($M = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$) mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ im Bereich zwischen $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

5.2. Ligandenfreie Tetracyanidoborate mit zweiwertigen Kationen

Die in dieser Arbeit bisher gelisteten Tetracyanidoboratverbindungen mit zweiwertigen und dreiwertigen Kationen (Tabelle 5.1, Kapitel 5.1.1.) weisen Donorliganden wie H_2O , THF, CH_3CN etc. um das Metallkation auf. In den Strukturen dieser Verbindungen liegen keine größeren Hohlräume vor. Ausgedehnte, freie Hohlräume sind jedoch von hohem Interesse, da diese u. a. für Moleküleinlagerungen, katalytische Zwecke, als elektrische Leitmaterialien oder als Wirtsgitter für Dotierungen mit lumineszierenden Elementen beansprucht werden könnten. Die Struktur des $\alpha\text{-Mg}[\text{BH}_4]_2$ mit einem ebenfalls tetraedrischen Anion enthält z. B. eine Lücke, die 6,4% des Platzes in der Struktur ausmacht und groß genug ist (37 \AA^3) um ein kleines Molekül wie H_2O zu beherbergen [112]. Da alle vier funktionellen Pseudohalogengruppen im tetraedrischen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom zur Koordination befähigt sind, besteht schon lange das Ziel ligandenfreie Metalltetracyanidoboratverbindungen zu synthetisieren, da diese höchstwahrscheinlich 3D-Netzwerke mit freien Hohlräumen ausbilden. Bis dato konnte nur an der Verbindung $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ durch eine thermische Trocknung wasserfreies $\text{Mg}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ mittels Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden [78]. Aus den Daten wurde geschlussfolgert, dass drei Cyanidgruppen des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions an das Kation koordinieren und eine Cyanidgruppe unkoordiniert bleibt, was auf eine starke Vernetzung hindeute. Ein Voraussagen der Größe der Hohlraumvolumina in ligandenfreien Salzen kann aus den röntgenkristallografisch ermittelten Verbindungen ligandenhaltiger Salze oder alleinigen IR(ATR)-Analysen jedoch nicht getroffen werden, da eine Entfernung von Lösungsmittel liganden häufig mit einer strukturellen Entspannung, die zur Reduzierung des Hohlraumvoluminas führt, einhergeht. Z. B. weist Erythromycin A, welches unter Luftbedingungen als Dihydrat vorliegt, zwei Hohlräume von 10 und 15 \AA^3 auf. Nach thermischer Trocknung, bei welcher zwei Wassermoleküle entfernt werden, zeigt es kleinere Hohlräume (54 \AA^3) als die Summe zweier Wassermoleküle auf [113]. In den folgenden Abschnitten dieser Arbeit werden erstmals die Kristallstrukturen zweier ligandenfreier, zweiwertiger Tetracyanidoboratverbindungen mit den Kationen Sr^{2+} und Ca^{2+} , deren Synthesewege, Spektroskopieanalysen sowie hygroskopischen Eigenschaften und Berechnungen der Hohlraumvolumina vorgestellt und diskutiert.

5.2.1. $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (5)

Die ligandenfreie Verbindung $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ konnte über zwei unterschiedliche Syntheseprotokolle dargestellt und charakterisiert werden. Protokoll A (Experimenteller Teil) beschreibt die bei Raumtemperatur stattfindende Umsetzung der wasserhaltigen Di-aqua-strontium-di-tetracyanidoborat-Verbindung mit Trimethylsilylcyanid ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$, TMSCN), wobei Hexamethyldisiloxane ($(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$, TMSOTMS) sowie Blausäure (HCN) entstehen. Bei der zweiten Umsetzung (Protokoll B) handelt es sich um eine azeotrope Destillation desselben wasserhaltigen Ausgangsstoffes mit der Flüssigkeit Pyridin. Der Siedepunkt des Wasser-Pyridin-Gemisches liegt bei $92,6^\circ\text{C}$. Da es sich bei den Verbindungen TMSCN und HCN um sehr toxische Zellgifte handelt und der Ausgangsstoff TMSCN sehr teuer ist, ist für die Synthese in größerem Maßstab die zwar zeit- und aufarbeitungsintensivere, jedoch ungiftigere Destillation zu empfehlen.

Beide Syntheserouten wurden in-situ bzw. direkt nach der Beendigung NMR-, IR(ATR)- und RAMAN-spektroskopisch untersucht. Im Folgenden werden zunächst die Daten für die TMSCN-Route (Protokoll A) beschrieben und ausgewertet.

Nach Zusammengabe der Ausgangsstoffe bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre, wurde nach einer Stunde in-situ NMR-Spektren der Lösung aufgenommen. Im ^1H -, ^{13}C - sowie ^{29}Si -NMR konnten dabei die Reaktionsprodukte TMSOTMS und HCN nachgewiesen werden (Experimenteller Teil). Darüber hinaus zeigen die Spektren zu diesem Zeitpunkt noch den Ausgangsstoff TMSCN. Dies lässt sich auf den Einsatz der Substanz im zweifachen Überschuss zurückführen. Ein stöchiometrischer bzw. unterschüssiger Einsatz von TSMCN führte nicht zum erwünschten Zielprodukt, da dieser Ausgangsstoff neben der Funktion als Trocknungsreagenz auch als Lösungsmittel (Smp.: 12°C) fungiert. Die Löslichkeit von Salzen mit schwach koordinierenden Anionen in TMSCN wurde u. a. 1991 von Rasmussen et al. für $\text{Li}[\text{BF}_4]$ beschrieben [114]. In dem IR(ATR)- und RAMAN-Spektrum des noch nicht vollständigen getrockneten Reaktionsproduktes erscheinen daher neben den charakteristischen Banden von TMSOTMS ebenfalls die des Ausgangsstoffes TMSCN (Tabelle 5.6 sowie Abbildung B.24 (Anhang)). TMSCN hat mit 118°C einen relativ hohen Siedepunkt, sodass ohne eine längere Trocknung des Feststoffes unter Vakuum davon auszugehen ist, dass TMSCN nicht vollständig der Festkörperprobe entwichen ist.

Tabelle 5.6.: IR- und RAMAN-Daten der Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ und HCN für Protokoll A. Verglichen nach Literaturwerten [115].

Verbindung	IR(ATR) / cm^{-1}	RAMAN / cm^{-1}
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	2163,85 (Si-C-N)	2202,27 (Si-C-N)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	1016,35 (Si-O-Si) 1241,99 (CH_3) 2962,27 (CH_3)	1215,54 (Si-O-Si) 1563,69 (CH_3) 2955,05 (CH_3)
HCN	2215,8 (C-N) 3481,16 (C-H)	951,76 (H-C-N)

Das Reaktionsprodukt HCN kann in der bei Raumtemperatur stattfindenden IR(ATR)-spektroskopischen Analyse nicht beobachtet werden. Da der Dampfdruck von Blausäure mit 817 hPa (20°C) sehr hoch ist, kann davon ausgegangen werden, dass HCN während der Messung unter Luft schnell aus der Festkörperprobe entweicht. Im RAMAN-Spektrum dagegen kann die H-C-N Schwingung bei $951,76 \text{ cm}^{-1}$ nachgewiesen werden. Durch den Einsatz von perfluorierten Öl während der Messung wird das schnelle Abdampfen von HCN hier anscheinend unterdrückt.

Nach der azeotropen Destillation (Protokoll B) ohne Waschvorgang konnte Pyridin spektroskopisch sowie NMR-analytisch nachgewiesen werden. Im IR(ATR)-Spektrum (Abbildung B.24, Anhang) können die Banden bei $1440,64 \text{ cm}^{-1}$ den C-C, bei $2250,70 \text{ cm}^{-1}$ den C-N Schwingungen und bei $2896,05 \text{ cm}^{-1}$ den C-H aromatischen Schwingungen des Pyridins zugewiesen werden [116, 117]. In den NMR-Daten (Experimenteller Teil) ist die Flüssigkeit ebenfalls eindeutig nachweisbar. Um saubere Einkristalle der Verbindung $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ zu erhalten, muss der Destillation daher ein Waschvorgang in trockenem Diethylether angeschlossen werden.

Die Phasenreinheit der Produkte aus Protokoll A und B wurden jeweils mit Hilfe von Rietveld-Verfeinerungen der Röntgenpulverdaten ermittelt (Abbildung B.22 und B.23, Anhang). Bei der Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ beträgt die Ausbeute 100%, allerdings müssen der Ausgangsstoff und die Reaktionsprodukte durch mehrstündige Vakuumbehandlung aus der Festkörperprobe entfernt werden. Die Rietveld-Verfeinerung nach zweistündiger Vakuumbehandlung des $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]$ -Salzes ergab mit einem durchschnittlichen Bragg-R-Faktor von 36,4 und einem χ^2 -Wert von 2,5 eine gute Phasenreinheit. Die Rietveld-Verfeinerung der Daten des Pulverdiffraktogramms des Produktes synthetisiert nach Protokoll B, ergab mit einem durchschnittlichen Bragg-R-Faktor von 32,1 und einem χ^2 -Wert von 3,5 eine etwas schlechtere Reinheit. Erst durch mehrmaliges Waschen kann überschüssiges Pyridin entfernt werden.

Die Verbindung $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_3$ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, Nr. 225, mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Damit ist dieses Salz isostrukturell zu $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und kristallisiert in derselben Raumgruppe wie die Verbindungen $M[\text{BH}_4]_2$ ($M = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$) [118], SrCl_2 [119], CaF_2 [120] oder $\text{KNi}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ [121].

Der Zellparameter lautet $a = 12,487(2) \text{ \AA}$ und das Zellvolumen beträgt $1947,0(9) \text{ \AA}^3$. Das Zellvolumen entspricht circa dem 12fachen Volumen von CaF_2 bzw. dem 5,4fachen Volumen von $\text{Ca}[\text{BH}_4]_2$. Ein ORTEP-Plot sowie detaillierte kristallografische Daten sind in der Abbildung B.21 sowie in der Tabelle 5 im Anhang dargestellt. Das Sr^{2+} -Kation ist von acht $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen umgeben (Abbildung 5.9, links). Wobei die terminalen Cyanidgruppen des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions ideal kubisch um das Sr^{2+} angeordnet sind. Der Abstand zwischen Sr1 und N1 beträgt $2,6705(1) \text{ \AA}$ und ist damit geringfügig kürzer (durchschnittliche Differenz: $0,02 \text{ \AA}$) als in den Strukturen $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (Tabelle 5.1, Kapitel 5.1.1.), was auf Grund der unterschiedlichen Komplexkationenradien zu erwarten ist. Die Kantenlänge des Würfels und damit die Abstände zwischen den N-Atomen beträgt $3,083(1) \text{ \AA}$.

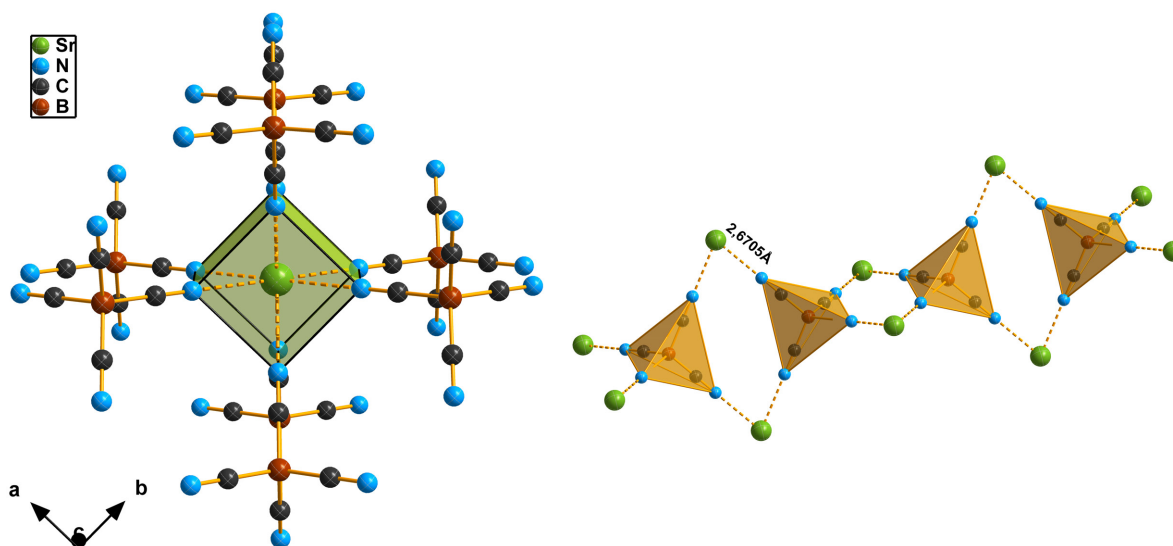


Abbildung 5.9.: **Links:** Ball-and-Stick-Modell der kubisch, homoleptischen Umgebung des Sr^{2+} -Kations in $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ als Koordinationspolyeder (grün). Die gestrichelten Linien zeigen die koordinativen Bindungen zwischen den Sr^{2+} -Kationen und den N-Atomen der Tetracyanidoboratanionen an.

Rechts: Darstellung der Bindungssituation entlang einer Achse. Die Tetracyanidoboratanionen sind als Koordinationspolyeder dargestellt (orange).

Die C1-B1-C1 Winkel im $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion betragen $109,471(4)^\circ$, die B1-C1 Abstände $1,5818(1) \text{ \AA}$ und die C1-N1 Abstände $1,1264(1) \text{ \AA}$. Das Anion liegt demnach in

dieser Verbindung in der perfekten T_d Symmetrie vor. Dies wurde bisher nur für Tetracyanidoboratverbindungen mit den kleineren Kationen Li^+ , Na^+ und Ag^+ [57, 72]. Die C-N Bindung ist gegenüber denen in den Verbindungen $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ oder $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ um durchschnittlich 0,01 Å bzw. 0,866 Å kürzer. IR(ATR)- und RAMAN-spektroskopische Untersuchungen des Produktes beider Reaktionsdurchführungen (Protokoll A und B) sind in Abbildung B.24 im Anhang dargestellt. Im Fingerprint-Bereich beider Spektren (500 - 1500 cm^{-1}) unterscheiden sich die Lagen der Banden trotz unterschiedlicher Syntheserouten nicht. Daher können die Bandenlagen als charakteristisch für die $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Verbindung angesehen werden.

Die asymmetrische C-N Streckungsbande des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions erscheint in den IR(ATR)- sowie in den RAMAN-Messungen als eine Bande (Protokoll A: IR: 2279,56 cm^{-1} , RAMAN: 2250,81 cm^{-1} ; Protokoll B: IR: 2250,70 cm^{-1} , RAMAN: 2253,66 cm^{-1}). Das Auftreten von nur einer Bande bestätigt die perfekte T_d Symmetrie des Anions. Im Vergleich zu den ligandenhaltigen Verbindungen $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ist die C-N Bande des $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Salzes zu höheren Wellenzahlen verschoben (Tabelle 5.2, Kapitel 5.1.1.). Der Unterschied zeigt deutlich, welchen Einfluss die Koordination der Liganden an die lewissauren Metallkationen auf die elektronische Situation des Anions hat. Die interionischen Wechselwirkungen zwischen dem ligandenfreien Sr^{2+} -Kation und den $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen sind stärker als zwischen den Strontiumkomplexbkationen und dem $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen. Da bei stärkeren interionischen Wechselwirkungen die Bindungsstärken der terminalen CN Gruppen gestärkt werden, sind die C-N Abstände in der $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Struktur gegenüber $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ kürzer. Dabei wird das freie Elektron des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions in der $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Struktur weiter vom Bor-Atom entfernt, was durch NMR-analytische Untersuchungen bestätigt werden kann. Das Signal des Bor-Kerns liegt im ^{11}B -NMR für die wasserfreie $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Struktur bei -38,61 ppm und ist damit um 0,01 ppm höher verschoben als für die wasserhaltige $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Verbindung, was mit einer Erniedrigung der Elektronendichte am Bor-Atom einhergeht. Das neue Salz ordnet sich daher gut in die bisherigen Strukturbeschreibungen und Analyseinterpretationen ein.

Im ^{13}C -NMR erscheint das Signal des Kohlenstoff-Atoms des Tetracyanidoboratanions als Quartett zwischen 120,4 und 123,2 ppm, mit einer Kopplungskonstante 4J von 144,43 Hz. Die Teilung (1:1:1:1) resultiert aus der Kopplung mit dem ^{11}B -Kern und stimmt gut mit den Daten bereits untersuchter Tetracyanidoboratverbindungen überein [72]. In den IR(ATR)- und RAMAN-Spektren sind weiterhin die B-C Schwingungen zwischen 1079 - 1621 cm^{-1} und bei 500 cm^{-1} sichtbar. Die C-B-C Schwingung um 150 cm^{-1} wurde

nicht gemessen.

Das Packungsbild des neuen Salzes (Abbildung 5.10) zeigt den Fluorit-Strukturtyp. Die Ionen bilden eine kubisch flächenzentrierte-dichteste Kugelpackung. Das Sr^{2+} -Kation befindet sich auf der $4a$ Wyckoffposition mit einer $m\bar{3}m$ Symmetrie, die $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen liegen auf der $8c$ Position in der $\bar{4}3m$ Symmetrie.

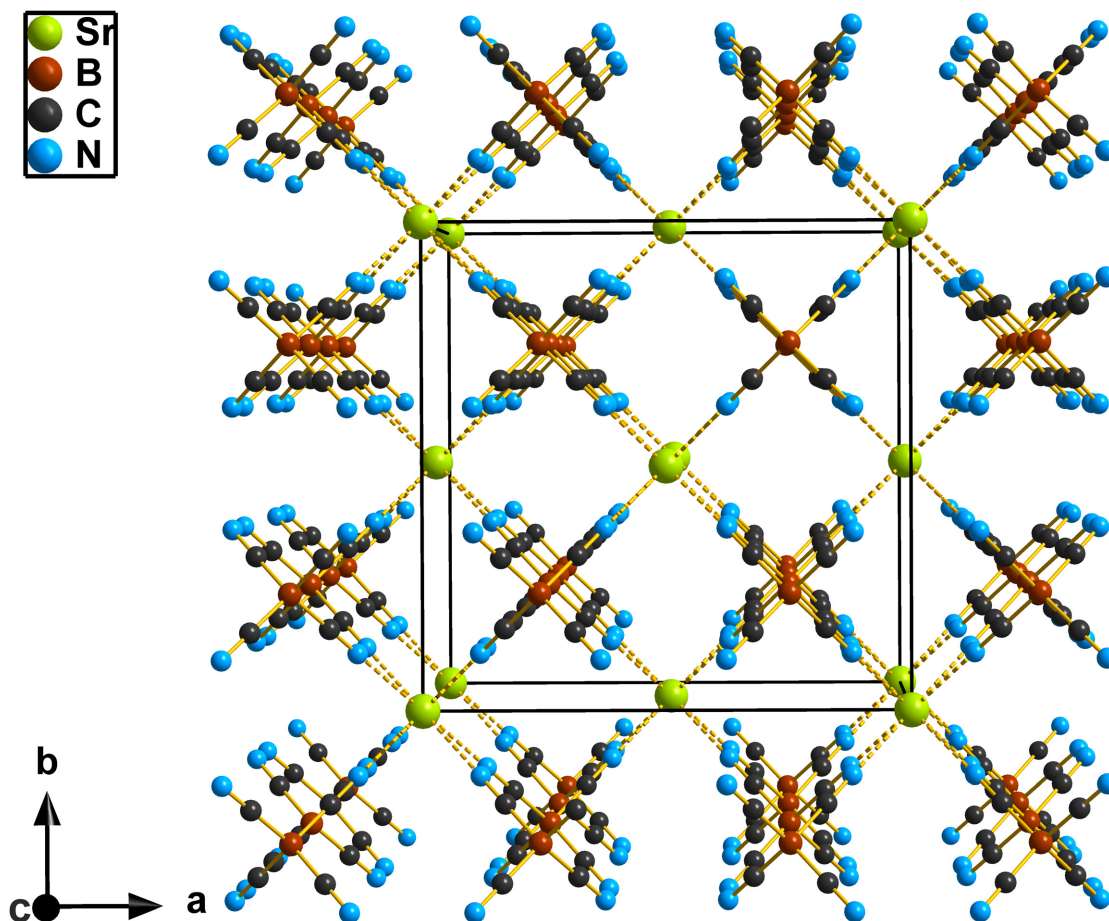


Abbildung 5.10.: Blick auf die kubische Verbindung $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Koordinative Bindungen sind als gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Zur Untersuchung der Stabilität des Salzes an Luft, wurden IR(ATR)-Messungen nach fünf Sekunden, 10 Minuten sowie 24 Stunden unter Luft aufgenommen (Abbildung B.25, Anhang). Es zeigt sich deutlich, dass sich bereits nach 10 Minuten die Intensität der Bande um 3250 cm^{-1} verstärkt. Die neue Verbindung ist daher als stark hygroskopisch zu charakterisieren.

Die Dynamische Differenz Kalorimetrie Messung zeigt nur ein endothermes Signal bei 295°C . Da die eingesetzte Verbindung nach dieser Temperatur als schwarzes, amorphes

Salz vorliegt, initiiert dieses Signal die Zersetzung der $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Verbindung. Im Vergleich zu den Zersetzungstemperaturen von z. B. $\text{Sr}(\text{SO}_4)$ (1151°C) [122], SrO (1501°C) [122], CaF_2 (1417°C) [122], $\text{Sr}_3[\text{PO}_4]_2$ ($1525 - 1555^\circ\text{C}$) [123] oder SrCl_2 (875°C) [124] wäre die Zersetzungstemperatur deutlich niedriger.

5.2.2. $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (6)

Die Synthese und Kristallisation der Verbindung $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ erfolgte analog zur $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Synthese nach Protokoll A. Dafür wurde das wasserhaltige Salz $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ mit der stark mit Wasser reagierenden Flüssigkeit Trimethylsilylcyanid ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$, TMSCN) bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Lösung färbte sich langsam gelb und neben einzelnen farblosen, würfelförmigen $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Kristallen entwickelte sich ebenfalls ein gelblicher, nicht einkristalliner Feststoff. Im Gegensatz zu den farblosen Kristallen, die unter Argonatmosphäre entnommen und Stickstoffkühlung röntgenkristallografisch untersucht und als $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ verfeinert werden konnten, erwies sich das gelbliche Reaktionsprodukt in der Dry-Box als instabil gegenüber der Lösungsmittelatmosphäre. Während der Mörschung für die Pulverdiffraktometrie, färbte sich der Feststoff intensiver gelb. Die Phasenreinheit, bestimmt über eine Rietveld-Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms, ergab mit einem durchschnittlicher Bragg R-Faktor von 94,7 und einem χ^2 Wert von 4,7 daher auch keine gute Reinheit (Abbildung B.27, Anhang). Das aufgenommene Pulverdiagramm zeigt wenige starke Reflexe im 2θ -Bereich zwischen 5° und 50° , einen hohen Untergrund und geringe absolute Intensitäten der stärksten Reflexe. Eine zweite Phase konnte allerdings nicht bestimmt werden. Die Elementaranalyse zeigt ebenfalls deutliche Abweichungen vom theoretischen Gehalt der Elemente (Differenzen: C: -0,4%; N: -0,29%; H: +0,21%). Auffällig ist hierbei der mit einer Differenz von 0,21% als hoch einzuschätzende, gemessene Wasserstoffatomgehalt. Dies spricht u. a. für eine stark hygroskopische Eigenschaft des neuen Salzes. Die unter Luft stattfindenden IR(ATR)-spektroskopischen Analyse bestätigt diese Vermutung, da um 3250 cm^{-1} eine schwache Bande, welche für O-H Schwingungen charakteristisch ist, gemessen wurde. In dem gesamten Spektrum (Abbildung B.28, Anhang) sind darüber hinaus die B-C Schwingungen zwischen $920 - 1000\text{ cm}^{-1}$ und bei 480 cm^{-1} sowie die asymmetrische C-N Schwingungsbande bei 2222 cm^{-1} sichtbar, was darauf schließen lässt, dass das röntgenkristallografisch ermittelte Produkt $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ durchaus entstanden ist.

Die Verbindung $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, Nr. 225 mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist damit isostrukturell zu $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (5) und isotypisch zu der Verbindung CaF_2 [120]. Der Zellparameter a beträgt $12,0433(6)$

Å und das Zellvolumen $1746,8(3) \text{ Å}^3$. Damit hat das neue Salz ein circa 11fach größeres Zellvolumen als CaF_2 . Ein ORTEP-Plot sowie detaillierte kristallografische Daten sind in der Abbildung B.26 sowie in der Tabelle 6 im Anhang dargestellt. Die Ca^{2+} -Kationen sind kubisch von acht $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen umgeben (Abbildung 5.11). Umgekehrt sind die $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen von vier Ca^{2+} -Kationen umgeben. Die Kationen bilden eine kubisch-dichteste Kugelpackung. Die $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen besetzen die Tetraederlücken. Die N-N Abstände betragen $2,985 \text{ Å}$, welches einem sechstel der Kantenlänge der Elementarzelle entspricht. Der Abstand zwischen Ca1 und N1 beträgt $2,5073(9) \text{ Å}$ und ist damit geringfügig kürzer (durchschnittliche Differenz: $0,03 \text{ Å}$) als in den Verbindungen $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und um $0,163 \text{ Å}$ kürzer als in der $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Verbindung. Die ist auf Grund des kleineren Kationenradius zu erwarten.

Die C1-B1-C1 Winkel im $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion betragen $109,471(5)^\circ$, die B1-C1 Abstände $1,5958(1) \text{ Å}$ und die C1-N1 Abstände $1,1118(1) \text{ Å}$. Das Anion liegt demnach in dieser Verbindung in der verzerrten T_d Symmetrie vor.

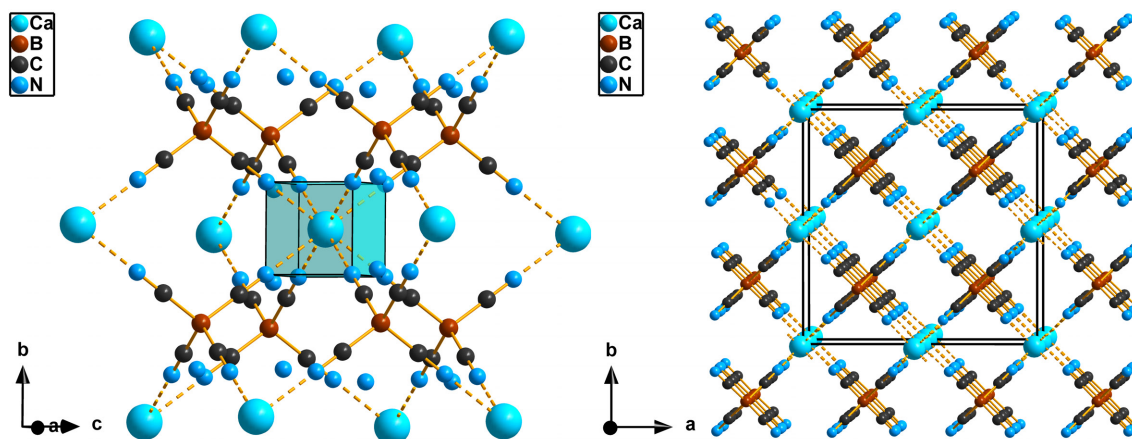


Abbildung 5.11.: **Links:** Ball-and-Stick-Modell der kubisch, homoleptischen Umgebung des Ca^{2+} -Kations in $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ als Koordinationspolyeder (türkis). Die gestrichelten Linien kennzeichnen die koordinativen Bindungen zwischen den Calciumkationen und den N-Atomen der Tetracyanidoboratanionen.

Rechts: Blick auf die kubische Verbindung $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Koordinative Bindungen sind als gestrichelte Linie dargestellt.

Die Dynamische Differenz Kalorimetrie Messung zeigt ein endothermes Signal bei 315°C . Der Zersetzungspunkt liegt damit um 30°C höher als für die isostrukturelle Verbindung $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (**5**). Damit zersetzt sich die Verbindung gegenüber den Salzen $\text{Ca}[\text{PO}_4]$ (1660°C) [125], CaCO_3 (1340°C) [126], CaCl_2 (1600°C) [127] oder CaI_2 (740°C) [128] bei sehr niedriger Temperatur.

5.2.2.1. Berechnung der Hohlraumvolumina in $M[B(CN)_4]_2$ mit $M = Sr^{2+}$ (5), Ca^{2+} (6)

Die kubisch-innenzentrierte Struktur der Verbindungen $M[B(CN)_4]_2$ ($M = Sr^{2+}$, Ca^{2+}) weisen Oktaederlücken auf (Abbildung 5.12). Die Lücken liegen im Zentrum der Elementarzelle sowie auf dessen Kantenmitten. Zur Berechnung des Gesamthohlraumvoluminens (Leerstellen in denen keine Wechselwirkungen mit den benachbarten Atomen auftreten), welches in der Elementarzelle für Lösungsmittel zugänglich wäre, wurden folgende Van-der-Waals-Radien verwendet: C = 1,70 Å, B = 1,63 Å, N = 1,55 Å, Sr = 1,92 Å und Ca = 1,79 Å [129]. Für jede Leerstelle wird ein Radius vom Schwerpunkt der Leerstelle zu den Van-der-Waals-Oberflächen der nächst gelegenen Atomen ermittelt und unter Berücksichtigung der Form der Ellipsoide die Volumina berechnet.

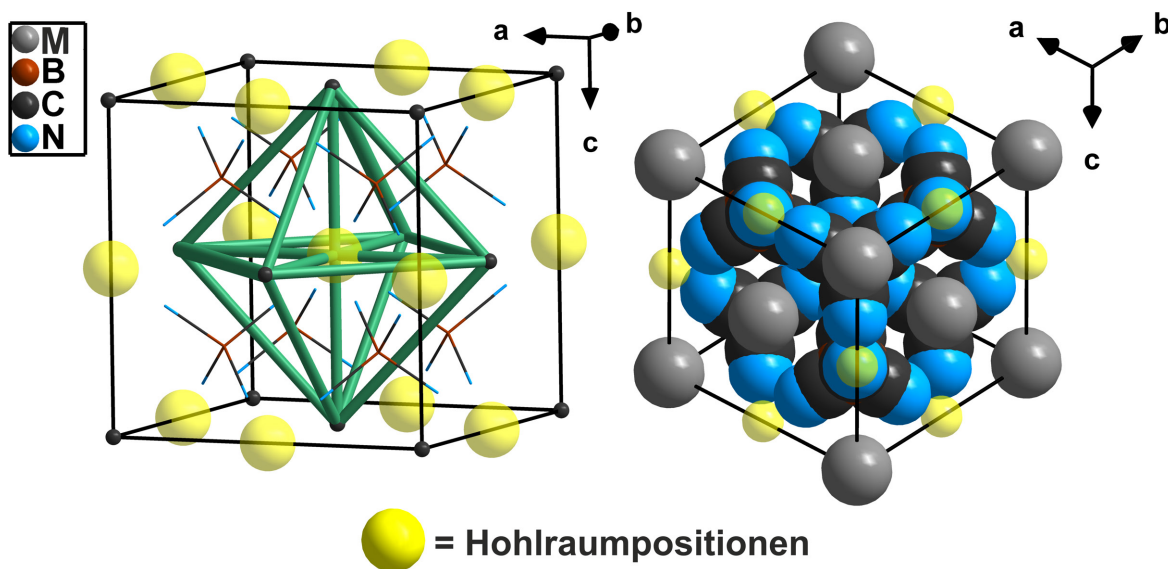


Abbildung 5.12.: Darstellung der kubischen $M[B(CN)_4]_2$ -Struktur ($M = Sr^{2+}$, Ca^{2+}) mit Markierung der Hohlraumpositionen.

Links: $[B(CN)_4]^-$ -Anionen als Wire-and-Stick-Modell, Metallkationen als Ball-and-Stick-Modell dargestellt. Eine Oktaederlücke ist als Koordinationspolyeder (grün) gekennzeichnet.

Rechts: Space-Filling-Modell mit Markierung der Hohlraumpositionen.

Tabelle 5.7.: Ausgewählte kristallografische Daten zu $M[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($M = \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$) sowie Angaben zu Hohlraumvolumina.

Kristallografische Daten	$\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$	$\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$
Kristallsystem	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$, Nr. 225	$Fm\bar{3}m$, Nr. 225
$a/\text{\AA}$	12,487(2)	12,0433(6)
$b/\text{\AA}$	12,487(2)	12,0433(6)
$c/\text{\AA}$	12,487(2)	12,0433(6)
$V/\text{\AA}^3$, Z	1947,0(9) , 4	1746,8(3) , 4
Hohlraumvolumina einer Leerstelle/ \AA^3	124	101
Σ Hohlraumvolumina/ \AA^3	872	712
Σ Hohlraumanteil/%	44,8	40,8

Die berechneten Hohlraumvolumina würden somit für kleinere Moleküle wie z. B. Toluol ($100 - 300 \text{\AA}^3$) Platz bieten [129]. Dies erfordert weitere Untersuchungen.

5.2.3. $\text{Mg}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$

Die Umsetzung des wasserhaltigen $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Salzes mit TMSCN führte nicht wie bei $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ zu kristallinen und damit röntgenkristallografisch untersuchbarem Material. Die in-situ IR(ATR)-spektroskopische Analyse nach Umsetzung des wasserhaltigen Ausgangsstoffes mit TMSCN, beweist zum Einen die Entstehung des Reaktionsproduktes TMSOTMS (Abbildung B.29 und Tabelle 5.6, Anhang) und zum Anderen bestätigt sich aus der Anzahl und Lage der asymmetrischen C-N Streckungsbanden die Annahme, dass drei CN Gruppen des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions koordiniert sind und eine unkoordiniert bleibt. Die zwei asymmetrischen C-N Schwingungsbanden treten dabei bei denselben reziproken Zentimetern wie in der IR(ATR)-Untersuchung des thermisch getrockneten $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Salzes von Nitschke et al. auf [78]. Die Messdaten implizieren eine andere Bindungssituation zwischen Anion und Kation als in $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ oder $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. In Letzteren koordinieren alle vier N-Atome eines $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions und zeigen demnach nur eine asymmetrische C-N Schwingungsbande im IR(ATR)-Spektrum.

5.3. Umsetzung der $[M(H_2O)_x][B(CN)_4]_2$ -Salze ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}; x = 2, 3$) mit Pyridin und 4,4'-Bipyridin

Pyridin, als Vertreter der heterocyclischen 1-Azine besitzt einen Schmelzpunkt bei $-42^\circ C$ und einen Siedepunkt bei $115^\circ C$. Das Stickstoffatom polarisiert elektrisch negativ, wodurch sich entlang der Bindungen zwischen den C-Atomen und dem Heteroatom ein elektrisches Dipol aufbaut. Pyridin ist daher gut wasserlöslich sowie schwach basisch. Gängig wird die Flüssigkeit für die Trocknung von Lösungsmitteln wie z. B. Toluol oder 2-Methylpyridin eingesetzt [130, 131]. Eine in dieser Arbeit beschriebene Anwendung war die Trocknung der wasserhaltigen Di-aqua-strontium-di-tetracyanidoborat-Verbindung. Abweichend von der Erwartung, zeigten die Salze $[Mg(H_2O)_2][B(CN)_4]_2$ und $[Ca(H_2O)_3][B(CN)_4]_2$ weder in der azeotropen Destillation mit Pyridin noch in dem Kristallansatz im Sandbad nicht dasselbe Reaktionsverhalten. Anstelle des gewünschten wasserfreien $Mg[B(CN)_4]_2$ wurde das neue kristalline Salz mit der Summenformel $[Mg(H_2O)_4(C_5H_5N)_2][B(CN)_4]_2 \cdot 1 H_2O$ erhalten. Bei der Umsetzung von $[Ca(H_2O)_3][B(CN)_4]_2$ entstand bis dato noch kein Einkristall. Allerdings kann aus röntgenpulverdiffraktometrischen, IR(ATR)-spektroskopischen und NMR-Messungen geschlossen werden, dass es auch hier zu keiner Trocknung sondern zu einer Anlagerung der Pyridinringe an das lewis-saure Metallzentrum gekommen sein muss. Bei der azeotropen Destillation ist Pyridin in seiner Fähigkeit Wasser mitzuschleppen stark von dem Koordinationsverhalten des Metallkations abhängig. Pyridin scheint die geeignete Wahl für die Synthese des ligandenfreien $Sr[B(CN)_4]_2$ -Salzes zu sein. Für die kleineren, stärker lewis-saueren Erdalkalimetallkationen in Tetracyanidoboratsalzen ist es dagegen noch notwendig andere Schleppmittel mit maßgeschneiderter Koordinationsfähigkeit und Löslichkeit zu finden.

In der Verbindung $[Mg(H_2O)_4(C_5H_5N)_2][B(CN)_4]_2 \cdot 1 H_2O$ sind die Komplexkationen und Anionen in Ketten mit Mg-N Abständen von $2,245(5) \text{ \AA}$ entlang der kristallografischen *b*-Achse aufgereiht. Es ist bekannt, dass zweizählige N,N'-Azine wie 4,4'-Bipyridin in metallbasierten Festkörperstrukturen als Spacerligand fungieren, infolgedessen sich unterschiedliche Topologien wie quadratischen Gitter-, wabenförmige Gitter- oder eindimensionale bzw. zweidimensionale Ketten ausbilden können [132, 133]. Hauptsächlich bestimmen die Bindungswinkel des Donors und Akzeptors die endgültigen Geometrien solcher diskreten Architekturen [134, 135]. Anwendungen finden diese Gebilde auf

Grund der teilweise im Nanomaßstab großen Hohlräume in der Katalyse [136, 137], in Separationsverfahren [138, 139], bei der gezielten Pharmakotherapie sowie der Gaslagerung [140, 141]. In letzter Zeit hat die Synthese heterometallischer Architekturen vor allem durch ihre unterschiedlichen elektrochemischen, photophysikalischen und magnetischen Eigenschaften mehr Beachtung gefunden [142, 143]. Einige Strukturbeispiele mit schwach koordinierenden Anionen in denen das Metallkation mit heterocyclischen N,N'-Bipyridinliganden koordiniert ist, seien an dieser Stelle vorgestellt.

Das erste Beispiel ist das in der Einleitung bereits erwähnte und lang bekannte $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{F}_2\text{BF}_2)]$ -Salz. In der Verbindung liegen die 2,2'-Bipyridinliganden mit Cu-N Abständen von 1,99 Å auf der planaren Ebene der oktaedrischen Kationenumgebung und reihen sich parallel zu den Anionen entlang der *a*-Achse zu Ketten auf [6]. Das schwach koordinierende Anion $[\text{BF}_4]^-$ besetzt dabei mit einem Abstand von durchschnittlich 2,7 Å die fünfte und sechste Koordinationsstelle des Kations. In u. a. dieser von 1983 stammenden röntgenkristallografischen Untersuchung wurde die Bindungsrolle des $[\text{BF}_4]^-$ -Anions als „schwach koordinierend“ beschrieben. Damit begann die Trennung der Begriffe „verbrückend“ bzw. „semi-verbrückend“ für derartige Anionen. Fortwährende Forschung an Organometallverbindungen mit schwach koordinierenden Anionen führten dazu, dass eine Abhängigkeit der Strukturausbildung mit Diazinen vom Lösungsmittel festgestellt werden konnte. Während z. B. für die Verbindung $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ eine ungewöhnliche Schichtstruktur mit dreieckigen Kanälen in denen sich die Anionen befinden, beschrieben wurde, reihen sich die Kationen in der DMSO-haltigen Verbindung $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})(\text{DMSO})_4][\text{ClO}_4]_2$ in eindimensionalen Ketten auf [144].

Ein technologisch interessantes Beispiel ist die Verbindung $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]_2 \cdot 4(4,4'\text{-bipy})$, in der sich die heterocyclischen Liganden in *cis*-Stellung auf der planaren Ebene der oktaedrischen Kationenumgebung anordnen. Die cokristallisierten 4,4'-Bipyridinliganden zeigten dabei eine unerwartete Blauverschiebung des Emissionsspektrum gegenüber des reinen 4,4'-Bipyridinmoleküls [145].

Zur Untersuchung der sich ausbildenden Packungsstruktur des 4,4'-Bipyridinligandens in Anwesenheit des voluminösen Anions $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, wurden daher in einem weiteren Versuch die Salze $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ mit diesem Pyridinderivat umgesetzt.

5.3.1. $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7)

Die neue Verbindung $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Gitterparametern $a = 18,143(4) \text{ \AA}$, $b = 8,9686(2) \text{ \AA}$ und $c = 17,332(3) \text{ \AA}$. In der Elementarzelle ($V = 2808,0(1) \text{ \AA}^3$) liegen vier Formeleinheiten. Die Verbindung ist damit ähnlich strukturell aufgebaut wie die Verbindung $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)$ [146]. Ein ORTEP-Plot sowie weitere kristallografische Daten sind in Abbildung B.30 und Tabelle 7 im Anhang beigelegt. Die Phasenreinheit wurde mit Hilfe einer Rietveld-Verfeinerung ermittelt (Abbildung B.31, Anhang) und ergab eine gute Reinheit. Es konnte keine weitere, bekannte Phase ermittelt werden. Nach der azeotropen Destillation konnten die Pyridin- und Wassermoleküliganden IR(ATR)-, RAMAN-spektroskopisch (Abbildung B.32, Anhang) sowie NMR-analytisch (Experimentaltel) nachgewiesen werden. Für den Erhalt sauberer Einkristalle der Verbindung, muss der azeotropen Destillation ein Waschvorgang in trockenem Diethylether angeschlossen werden, um überschüssiges Pyridin zu entfernen.

In der Verbindung liegen keine koordinative Bindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Komplexkationen und den Anionen vor. Das Mg^{2+} -Kation ist verzerrt oktaedrisch von zwei Pyridinmolekülen und vier Wassermoleküle umgeben (Abbildung 5.13).

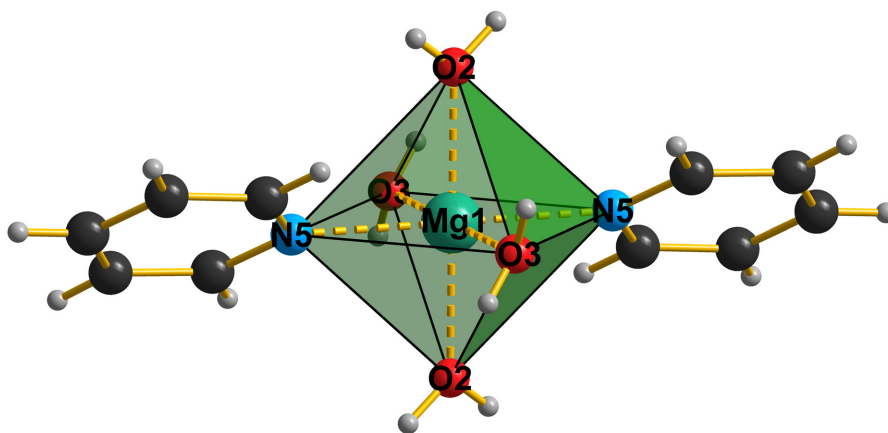


Abbildung 5.13.: Ball-and-Stick-Modell der Koordinationsumgebung des Mg^{2+} -Kations als Koordinationspolyeder (grün) in der Verbindung $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Koordinative Bindungen sind als gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion liegt verzerrt in der T_d -Symmetrie vor. Es liegen vier unterschiedliche C-B-C Winkel vor. Der kleinste Winkel beträgt $108,953(4)^\circ$, der größte Winkel $110,748(4)^\circ$. Ursächlich für diese Verzerrung könnten van der Waals

Wechselwirkungen verschiedener Stärken zwischen den Cyanidogruppen und den Pyridin- sowie Wassermolekülen sein. Dies wird ebenfalls durch das Vorhandensein von vier verschieden langen B-C und C-N Bindungen bekräftigt (B1-C4 (min): 1,581(8) Å; B1-C2 (max): 1,589(8) Å; C2-N2 (min): 1,140(7) Å; C3-N3 (max): 1,148(7) Å). Damit sind die C-N Bindungen in dem neuen Salz länger als in den Salzen $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ oder $[\text{Mg}(\text{DMF})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (Tabelle 5.1, Kapitel 5.1.1.). Das zeigt, dass die großen Pyridinliganden die Komplexbildung stärker abschirmen als die kleineren Wasser- bzw. DMF-Liganden, welches mit einer Stärkung und damit Aufweitung der C-N Bindung einhergeht.

Das Packungsbild der Ionen des Salzes entlang der kristallografischen a -Achse ist in Abbildung 5.14 dargestellt.

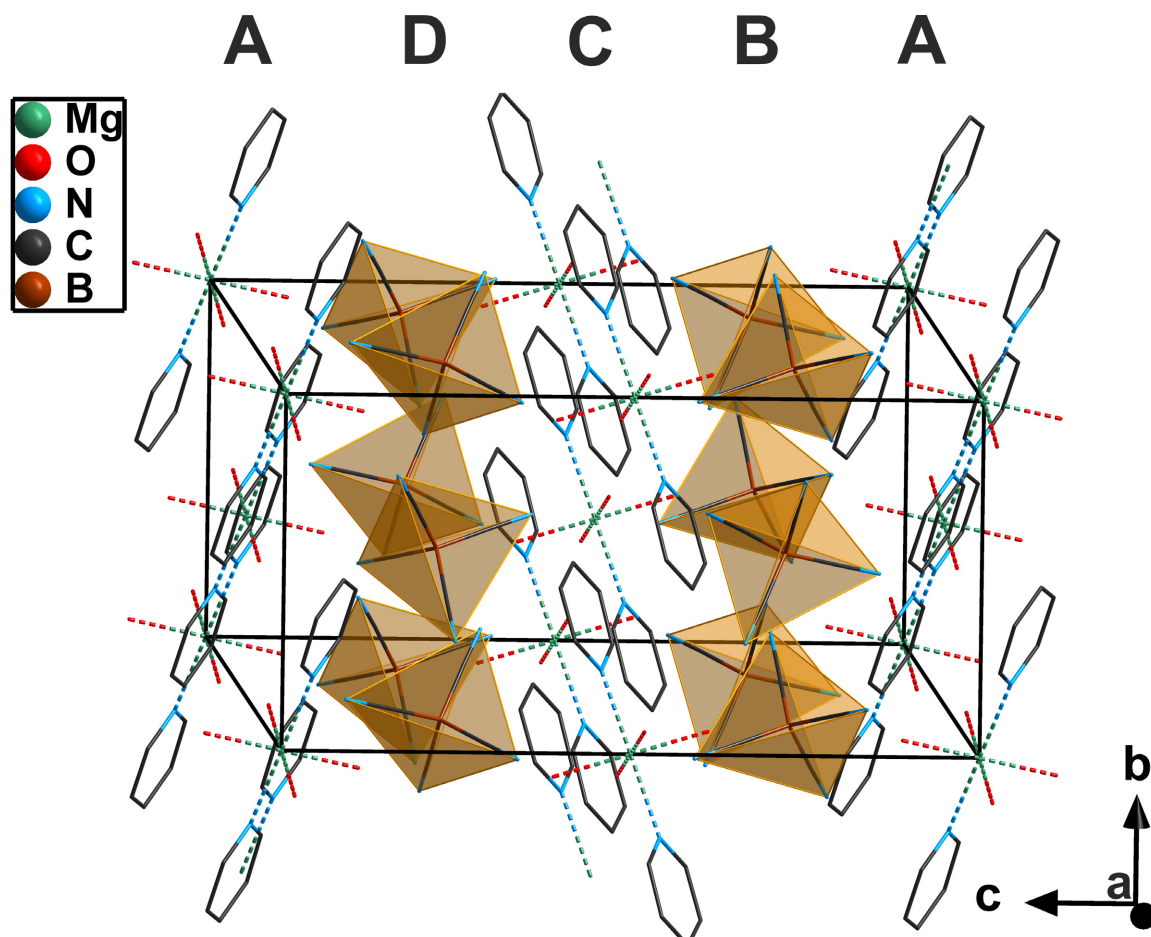


Abbildung 5.14.: Elementarzelle der Verbindung $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Wire-and-Stick-Darstellung entlang der kristallografischen a -Achse. Schichtabfolge entlang der kristallografischen c -Achse beschriftet. Die $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen sind als Koordinationspolyeder (orange) dargestellt. Koordinative Bindungen sind als gestrichelte Linie gekennzeichnet. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

Die großen Komplexkationen befinden sich auf den Ecken, langen Kanten, Flächen und im Zentrum der Elementarzelle. Das Magnesiumkation liegt auf der $4a$ Wyckoff-Position. Dazwischen auf der $8f$ Wyckoff-Position befinden sich die kleineren $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen. Es ergibt sich eine zweidimensionale Packungsstruktur mit der Schichtabfolge ABCD entlang der kristallografischen c -Achse.

In der Dynamischen-Differenzkalometrie-Messung von 25°C - 550°C sind zwei endotherme Signale bei 75°C und 166°C detektiert, wobei das zweite Signal leicht aufgespalten ist. Reines Pyridin zersetzt sich bei 490°C . In der hier vorgestellten Verbindung liegt der Zersetzungspunkt sehr viel niedriger. Das endotherme Signal bei 75°C könnte der Dehydrierungstemperatur entsprechen.

5.3.2. Umsetzung von $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ mit Pyridin

Obwohl das Produkt der Umsetzung von $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ mit Pyridin röntgenkristallografisch nicht untersucht werden konnte, wird eine Beschreibung der IR(ATR)-spektroskopischen, NMR-analytischen sowie pulverröntgendiffraktografischen Analyse vorgenommen, da das entstandene Salz in einer weiteren Versuchsreihe mit $\text{H}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ umgesetzt wurde, dessen kristallines Reaktionsprodukt in einem späteren Artikel dieser Arbeit beschrieben wird.

Im IR(ATR)-Spektrum (Abbildung B.34, Anhang) sind die vier Banden zwischen $1442,56 - 1492,71 \text{ cm}^{-1}$ den C-C Schwingungen, die Bande bei $2159,99 \text{ cm}^{-1}$ der C-N Schwingung und ab $3382,70 \text{ cm}^{-1}$ den C-H aromatischen Schwingungen des Pyridins zu zuordnen [116]. Anhand der auftretenden O-H Schwingungsbanden um 3250 cm^{-1} , kann geschlussfolgert werden, dass in der Festkörperprobe noch Wassermoleküle enthalten sein müssen. In den NMR-Daten sind die beiden Moleküle ebenfalls eindeutig nachweisbar (Experimentalteil). Weiterhin sind die B-C Schwingungen zwischen $920 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ und um 480 cm^{-1} sowie die C-N Schwingungen um 2222 cm^{-1} sichtbar. Das Pulverdiffraktogramm zeigt zum Einen keine Übereinstimmung mit den Ausgangsstoffen und zum Anderen ähnliche Lage der Reflexe wie das Salz $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Abbildung B.33, Anhang). Es kann geschlussfolgert werden das eine Tetracyanidoboratverbindung mit dem Komplekkation der Art $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y]^{2+}$ entstanden sein könnte.

5.3.3. $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ (8)

Das Salz $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 (\text{H}_2\text{O}) \cdot 2 (\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn* (Nr. 56) mit den Gitterparametern $a = 7,196(2) \text{ \AA}$, $b = 26,433(5) \text{ \AA}$ und $c = 32,809(7) \text{ \AA}$. In der Elementarzelle ($V = 6241(2) \text{ \AA}^3$) liegen acht Formeleinheiten vor. Ein ORTEP-Plot sowie weitere kristallografische Daten sind als Abbildung B.35 und Tabelle 8 im Anhang beigefügt. Die Phasenreinheit wurde mit Hilfe einer Rietveld-Verfeinerung ermittelt (Abbildung B.36, Anhang) und ergab mit einem durchschnittlichen R-Bragg-Faktor 98,2 und einem χ^2 Wert von 12,2 eine schlechte Reinheit. Da eine zweite Phase nicht bestimmt werden konnte, könnte vor allem die schlechte Kristallinität des Produktes, was an den kleinen Intensitäten ab 28° (2θ) der Reflexe im Pulverdiffraktogramm zu erkennen ist, ursächlich für die schlechte Verfeinerung sein.

In der Verbindungen liegen keine koordinativen- oder Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Komplekkationen und den Anionen vor. Das Mg^{2+} -Kation ist verzerrt okta-

edrisch von einem 4,4'-Bipyridinmolekül und fünf Wassermoleküle umgeben (Abbildung 5.15). Zwei weitere Wassermolekül sowie zwei weitere 4,4'-Bipyridin-Moleküle liegen co-kristallisiert vor. Die Koordinationszahl sechs tritt in allen bisher beschriebenen Mg^{2+} -Tetracyandioborat-Verbindungen ($[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $[\text{Mg}(\text{DMF})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ [78]) sowie wie für in dieser Arbeit beschriebenen $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Verbindung auf.

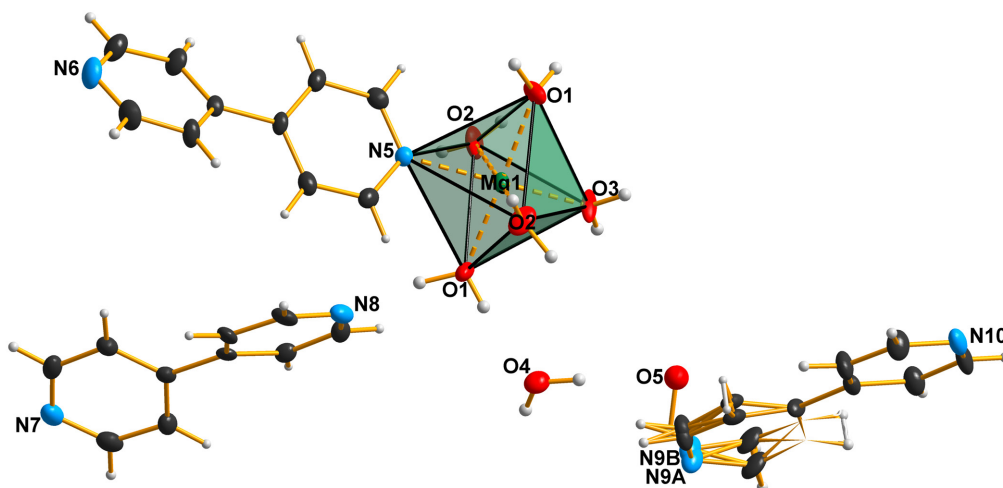


Abbildung 5.15.: Ball-and-Stick-Modell der Koordinationsumgebung des Mg^{2+} -Kations in der Verbindung $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 (\text{H}_2\text{O}) \cdot 2 (\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)$ als Koordinationspolyeder (grün). Koordinative Bindungen sind als gestrichelte Linie gekennzeichnet. Ein 4,4'-Bipyridin-Molekül ist fehlgeordnet.

Die Abstand zwischen Mg1-O1 und Mg1-O2 beträgt $2,071(4) \text{ \AA}$. Der Mg1-O3 Abstand ist mit $2,001(5) \text{ \AA}$ deutlich kürzer. Ursächlich ist dafür u. a. der thermodynamische *trans*-Einfluss des 4,4'-Bipyridinligandens. Eine Betrachtung der Winkel in der planaren Ebene des Oktaeders bestätigt die Komplexkationenverzerrung von der idealen Oktaedersymmetrie (O_h). Die O-Mg1-O sowie O-Mg1-N5 Winkel zeigen Abweichungen vom idealen 90° -Winkel um minimal $\pm 0,56^\circ$ bis maximal $\pm 1,85^\circ$, wobei die maximalste Abweichung am O2-Mg1-N5 Winkel vorliegt. Die Abstände und Winkel im Bipyridinliganden entsprechen den Erwartungen. Sie werden hier nicht weiter diskutiert werden.

Das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion liegt verzerrt mit T_d Symmetrie vor. Es liegen sechs unterschiedliche C-B-C Winkel vor. Der kleinste Winkel beträgt $107,4(5)^\circ$ (C3-B1-C4), der größte Winkel $111,7(5)^\circ$ (C3-B1-C2). Der Grund für die Verzerrung könnte wie in $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ die unterschiedlichen Stärken der van der Waals

Wechselwirkungen zwischen den Cyanidogruppen und den Pyridin- sowie Wassermolekülen sein. Aus den Strukturbeschreibungen der beiden Salze ist ersichtlich, dass in dem Salz mit den großen 4,4'-Bipyridin-Liganden die tetraedrische Symmetrie des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions weniger verzerrt ist als im $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die B-C und C-N Abstände in der hier neuen vorgestellten Verbindung länger ist (B1-C (min): 1,586(9) Å; B1-C (max): 1,595(9) Å; C-N (min): 1,1445(6) Å; C-N (max): 1,159(6) Å). Die Aufweitung der C-N Bindungslängen könnte darauf hinweisen, dass die interionischen Wechselwirkungen in dem Magnesiumtetracyan-dioboratsalz mit dem 4,4'-Bipyridin-Ligand schwächer sind als in der Struktur mit dem kleineren Derivat Pyridin.

Das Packungsbild der Ionen des neuen Salzes entlang der kristallografischen a -Achse ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Das Magnesiumkation liegt auf der $4c$ Wyckoff-Position. Die $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen liegen auf der $8e$ Wyckoff-Position. Die 4,4'-Bipyridin-Liganden erweisen sich für eine Verbrückung der Magnesiumkationen als zu kurz, bilden aber ähnlich wie in der Struktur $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]_2 \cdot 2 (4,4'\text{-bipy})$ eine Schichtstruktur mit dreieckigen Kanälen in denen sich die Anionen legen [144]. In den Hohlräumen zwischen den Anionen und Kationen kristallisieren weitere 4,4'-Bipyridinmoleküle sowie Wassermoleküle. Es ergibt sich eine zweidimensionale Packungsstruktur mit einer sehr hohen Raumausfüllung.

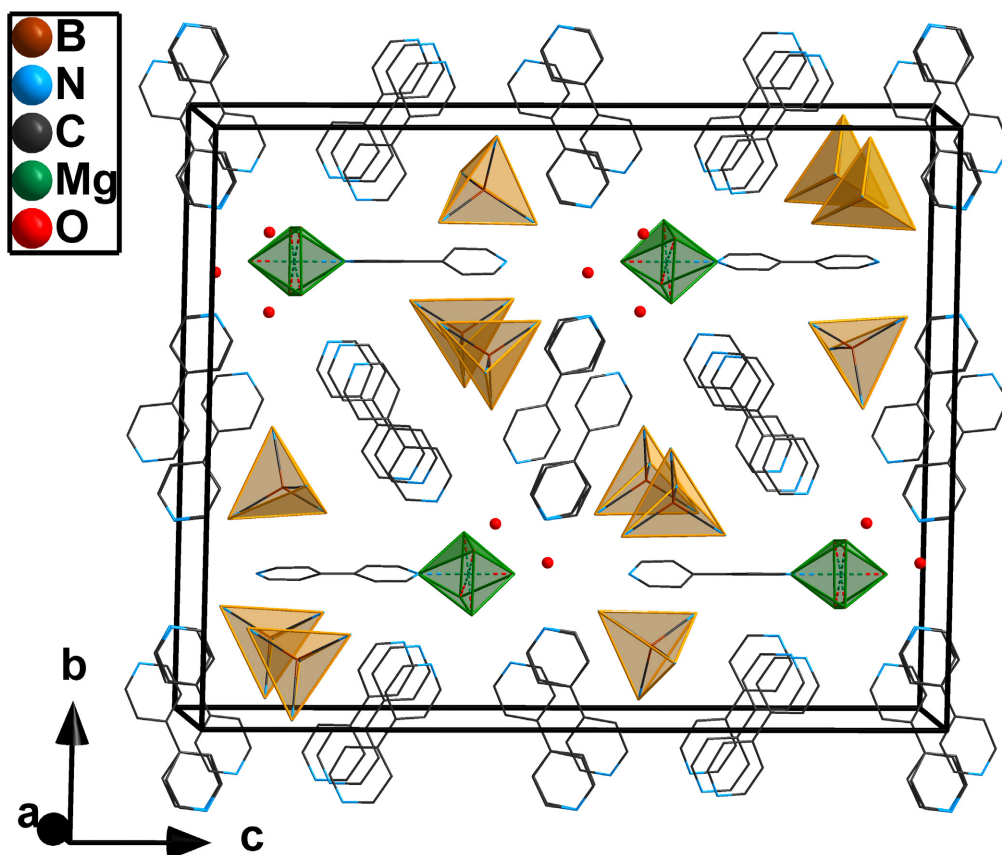


Abbildung 5.16.: Packungsbild der Ionen der Verbindung $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 (\text{H}_2\text{O}) \cdot 2 (\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)$ entlang der kristallografischen a -Achse als Wire-and-Stick-Modell (co-kristallisierte Wassermoleküle als Ball-and-Stick-Modell). Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Koordinative Bindungen sind als gestrichelte Linie, Komplexbationen als grüne Polyeder und $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen als orangene Polyeder gekennzeichnet.

5.3.4. $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ (9)

Die Verbindung $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Fdd2$ (Nr. 43) mit den Gitterparametern $a = 28,165(6) \text{ \AA}$, $b = 37,115(7) \text{ \AA}$ und $c = 6,634(2) \text{ \AA}$. In der sehr großen Elementarzelle ($V = 10070(4) \text{ \AA}^3$) liegen acht Formeleinheiten vor. Ein ORTEP-Plot sowie weitere kristallografische Daten sind in Abbildung B.38 und Tabelle 9 im Anhang einzusehen. Die Phasenreinheit wurde mit Hilfe einer Rietveld-Verfeinerung ermittelt (Abbildung B.39, Anhang) und ergab mit einem χ^2 -Wert von 1,3 und einem durchschnittlichen R-Bragg-Faktor von 26,8 eine sehr gute Reinheit.

In der Verbindung treten keine Wasserstoffbrückenbindungen oder koordinative Bin-

dungen zwischen den Komplexkationen und Anionen auf. Das Ca^{2+} -Kation ist verzerrt, oktaedrisch von zwei in *cis*-Stellung zueinander stehenden 4,4'-Bipyridinmoleküle sowie von vier Wassermolekülen umgeben (Abbildung 5.17). Ein weiteres 4,4'-Bipyridinmolekül liegt co-kristallisiert vor. Der Abstand zwischen den koordinierenden Stickstoffatomen der zwei 4,4'-Bipyridinringen und dem Metallkation beträgt 2,510(3) Å (Ca1-N6). Die jeweils den 4,4'-Bipyridin-Ringen in *trans*-Stellung gegenüberliegenden O-Atomen werden durch den *trans*-Einfluss stärker angezogen. Der O3-Ca1 Abstand beträgt 2,323(3) Å, während der O2-Ca1 Abstand 2,513(1) Å beträgt.

Die nicht dem Idealwinkel eines Oktaeders entsprechenden O-Ca-N und O-Ca-O Winkel zeigen eine maximalste Abweichung vom 90° Winkel um $\pm 8,43^\circ$ (O2-Ca1-N6) und eine minimalste Abweichung von $\pm 1,08^\circ$ (O3-Ca1-O2).

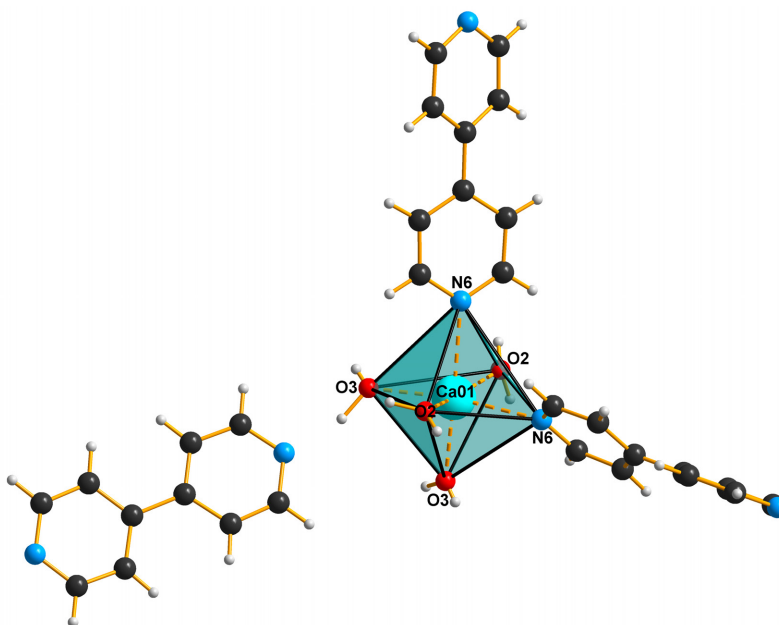


Abbildung 5.17.: Ball-and-Stick-Modell der verzerrt, oktaedrischen Koordinationsumgebung des Ca^{2+} -Kations in der Verbindung $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ als Polyeder (türkis). Koordinative Bindungen sind als gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion liegt verzerrt in der T_d -Symmetrie vor. Der kleinste C-B-C Winkel beträgt $107,4(5)^\circ$ (C4-B1-C2), der größte Winkel $111,1(3)^\circ$ (C1-B1-C4). Die B-C und C-N Bindungslängen betragen 1,596(6) Å (C1-B1), 1,598(6) Å (C3-B1), 1,597(6) Å (C4-B1), 1,598(6) Å (C2-B1), 1,144(5) Å (C2-N2), 1,151(5) Å (C1-N1), 1,147(5) Å (C3-N3), 1,152(5) Å (C4-N4). Ursächlich für dieser Verzerrung könnten die unterschiedlichen

Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den CN Gruppen des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions und den Wasser- sowie 4,4'-Bipyridin-Liganden sein.

drei Packungsbilder des neuen Salzes sind in der Abbildung 5.18 entlang der kristallografischen c -Achse dargestellt.

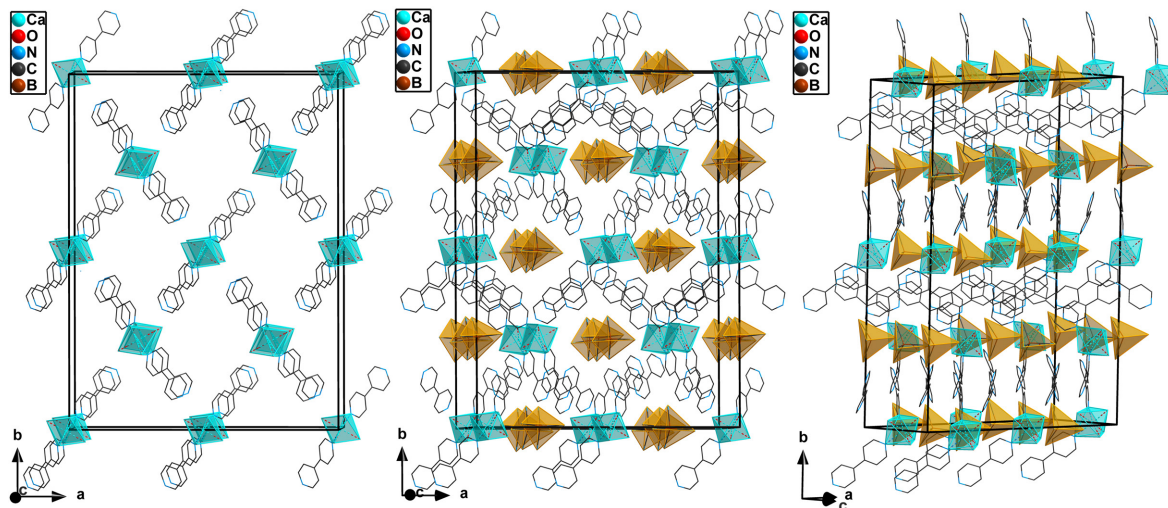


Abbildung 5.18.: Drei Packungsbilder der Ionen der Verbindung $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ entlang der kristallografischen c -Achse. Koordinative Bindungen sind als gestrichelte Linien gekennzeichnet. H-Atome sind der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Komplexe sind als türkise Polyeder, Anionen als orangefarbene Polyeder dargestellt.

Links: Anordnung der Komplexe. **Mitte:** Anordnung der Komplexe, Anionen und co-kristallisierten 4,4'-Bipyridin-Liganden.

Rechts: Packungsbild um 20° gedreht.

Das Calciumkation liegt auf den Kanten der Elementarzelle auf der $8a$ Wyckoff-Position vor. Das Boratom des Tetracyanidoboratanions liegt auf der $16b$ Wyckoff-Position. Die koordinierten 4,4'-Bipyridinmoleküle des Komplexkations richten sich so zwischen den Anionen aus, dass sie mit dem N-Atom zu dem nächst liegenden Komplexkationen zeigen (Abbildung 5.18, links). Es ergeben sich nicht wie in $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ eine Schichtstruktur mit dreieckigen Kanälen in denen die Anionen vorliegen [144], sondern eine von aus vier Komplexkationen geformte rautenförmige Anordnung in denen jeweils drei $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen eingeschlossen werden (Abbildung 5.18, mitte). Die co-kristallisierten 4,4'-Bipyridin-Moleküle liegen um 90° zu den koordinierten heterocyclischen Liganden gedreht entlang der kristallografischen a -Achse vor (Abbildung 5.18, rechts). Es ergibt sich eine zweidimensionale, hexagonal-dichteste Kugelpackung mit der Schichtabfolge ABAB entlang der kristallografischen b -Achse.

5.3.5. Folgechemie mit $\text{H}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ und Nebenprodukte

Für die Synthese ligandenfreier $M[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Salze ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$) wurden in einer weiteren Versuchsreihe die drei pyridinhaltigen Salze $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$, dem Produkt aus der Umsetzung von $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ mit Pyridin und als Referenzprobe auch das aus der azeotropen Destillation gewonnene, ungewaschene $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Salz mit der stark hygroskopischen $\text{H}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ -Säure in unterschiedlichen Lösungsmitteln umgesetzt. Vermutet wurde die Bildung von $[\text{PyrH}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ sowie ligandenfreien $M[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Salzen ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$). Ergeben haben sich Mischsalze (welche jeweils ein Tetracyandioborat- und ein Bis(trifluoromethylsulfonyl)-amid-Anion enthalten) und niedrig schmelzende Salze mit den Summenformeln $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ sowie $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$, welche in den folgenden Kapiteln röntgenkristallografisch und spektroskopisch analysiert und deren thermischen Eigenschaften vorgestellt werden. Zunächst wird an dieser Stelle jedoch ein kurzer Einblick in das Forschungsfeld des schwach koordinierenden $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ -Anions gegeben, um dessen Einsatz für diese Versuchsreihe zu erklären.

Seit der Synthese der stabilen Xenon-Stickstoffverbindung $\text{Xe}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)_2$ aus dem Jahr 1982 [147], wurden viele weitere $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ -Salze mit Metallkationen, Organometallkomplexe kationen und organischen Kationen hergestellt, untersucht und charakterisiert. Das $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ -Anion, mit einem Durchmesser von 0,7 nm [29], stellte sich dabei als eines der effektivsten Anionen für niedrige Schmelzpunkte, hohe Thermostabilität sowie anodische Stabilität heraus [30]. Vor allem Verbindungen mit dem Imidazolium- und Pyridiniumkationen, erlangen aufgrund ihrer ausgezeichneten elektrochemischen Eigenschaften eine hohe Aufmerksamkeit. Die ionische Flüssigkeit 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)amid z. B. zeigt eine Stabilität bis 355°C, eine hohe Leitfähigkeit ($1,65 \text{ mS cm}^{-1}$) sowie eine hohe elektrochemische Stabilität auf. Auf Grund dessen die Verbindung für die Anwendung als Superkondensator-Elektrolyt diskutiert wird [148]. Das ebenfalls niedrig schmelzende Salz N-Butyl-N-methylpyrrolidinium-bis(trifluormethansulfonyl)amid erwies in einem Superkondensator (Knopfzelle) unter Verwendung mikroporöser Aktivkohle mit 40.000 Zyklen eine sehr hohe Zyklenstabilität sowie thermische Stabilität, welches dieser Art von Kondensator für Hochtemperaturanwendungen ($> 60^\circ\text{C}$) geeignet macht [29]. An dem raumtemperaturflüssigen Organometallsalz $[\text{Ag}(\text{Propen})](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$, wurde dessen Eignung als aktive Trennschicht in einer immobilisierten Flüssigkeitsmembran zu Trennung von Propan/Propen untersucht [149]. Eine weitere interessante Untersuchung ist die Bildung von Eutektischen

Schmelzen von Mischungen metallbasierter $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ -Salzen, die sich teilweise bis zu 50°C unterscheiden können. So zeigt das Salz $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ ein Schmelzpunkt bei $232, 85^\circ\text{C}$, während eine Mischung mit $\text{Na}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ den Schmelzpunkt auf $179, 85^\circ\text{C}$ senkt [150, 151]. Ein weiteres Highlight auf dem Gebiet der $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ -Salze ist die Beschreibung der ersten calcium-katalysierten Nazarov-Cyclisierung. Dabei wird ein Mischkristall mit den zwei unterschiedlichen Anionen $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ und $[\text{PF}_6]^-$ verwendet. Die bemerkenswerte katalytische Aktivität dieses Komplexes wird dabei auf seine erhöhte Lewis-Säure im Vergleich zu anderen Calciumkomplexen zurückgeführt [152].

Das $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ -Anion stellt sich als eine starke, schwach koordinierende Lewis-Base mit vier freien Koordinationsstellen dar, auf Grund dessen die $\text{H}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ -Säure für die Umsetzung der pyridinhaltigen Magnesium-, Calcium und Strontiumtetracyandiboratverbindungen gewählt wurde.

5.3.5.1. $M[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot X$ ($M = \text{Ca}^{2+}$ (10), Sr^{2+} (11); $X = \text{H}_2\text{O}$, CH_3CN)

Die Salze $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe Cc (Nr. 9). Ein ORTEP-Plot sowie weitere kristallografische Daten sind in den Abbildungen B.41 und B.43 sowie in den Tabellen 10 und 11 im Anhang einzusehen. In den Elementarzellen der isostrukturellen Salze liegen 13 Formeleinheiten vor. Die M^{2+} -Kationen ($M = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+}) sind verzerrt, heteroleptisch, quadratisch antiprismatisch von fünf $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen sowie von zwei $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ -Anionen umgeben (Abbildung 5.19). Neben den fünf $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen welche jeweils mit einem N-Atom an das Metallkatione koordinieren, koordinieren zwei O-Atome eines $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ -Anions sowie ein O-Atom eines anderen $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ -Anions. Die Komplexkationen in den Verbindungen $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ liegen wie die Komplexkationen in der Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2)_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ (4) in der verzerrten D_{nd} Symmetrie vor.

Die Längen der M-N und M-O Bindungen sowie die B-C und C-N Bindungslängen, Größen der C-B-C und B-C-N Winkel des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions sind in Tabelle 5.8 aufgeführt.

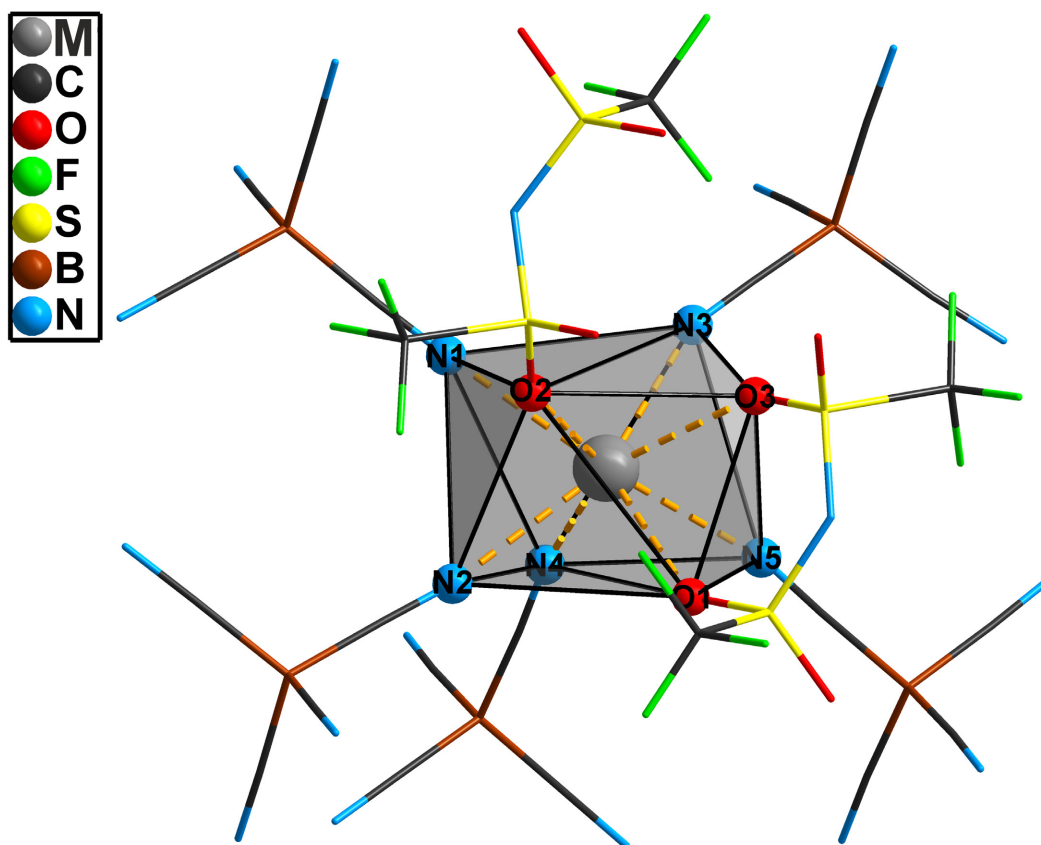


Abbildung 5.19.: Modell der verzerrt quadratisch antiprismatisch, heteroleptischen Umgebung eines M^{2+} -Kations ($M = Ca^{2+}, Sr^{2+}$) in den Verbindungen $Ca[B(CN)_4](N(SO_2CF_3)_2) \cdot H_2O$ und $Sr[B(CN)_4](N(SO_2CF_3)_2) \cdot CH_3CN$ als Koordinationspolyeder (grau). Die gestrichelten Linien zeigen die koordinativen Bindungen zwischen den Kationen und den N-Atomen der Tetracyandioborat-Anionen sowie den O-Atomen der Bis(trifluoromethylsulfonyl)amid-Anionen an.

Tabelle 5.8.: Bindungslängen und Winkelgrößen in den Verbindungen $Ca[B(CN)_4](N(SO_2CF_3)_2) \cdot H_2O$ und $Sr[B(CN)_4](N(SO_2CF_3)_2) \cdot CH_3CN$.

Kation	M-N /Å	M-O /Å	B-C /Å	C-N /Å	C-B-C /°	B-C-N /°
Ca^{2+}	2,526(4) (N2), 2,533(4) (N3), 2,546(4) (N4), 2,447(4) (N5), 2,530(4) (N7)	2,423(3) (O1), 2,446(3) (O2), 2,513(3) (O3)	1,597(7), 1,609(7), 1,580(7), 1,588(7)	1,145(5), 1,141(5), 1,147(5), 1,144(6)	111,0(4), 108,5(4), 109,4(4), 107,8(4)	177,0(5), 176,6(5), 178,1(5), 177,8(5)
Sr^{2+}	2,701(1) (N1), 2,696(8) (N2), 2,686(8) (N3), 2,613(7) (N4), 2,674(7) (N5)	2,636(1) (O1), 2,569(5) (O2), 2,560(5) (O3)	1,592(5), 1,595(4), 1,611(6), 1,597(6)	1,146(3), 1,134(3), 1,148(4), 1,143(4)	109,609(18), 110,326(21), 108,465(29), 109,477(23)	177,744(27), 177,491(38), 175,708(45), 178,730(29)

Das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion liegt verzerrt in der T_d Symmetrie vor. Der Grund für die Verzerrung könnten van der Waals Wechselwirkungen verschiedener Stärken zwischen den Cyanidgruppen des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions und den O-Atomen des $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ -Anions sein. Die C-N Bindungslängen z. B. in $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ sind um durchschnittlich $0,03\text{\AA}$ länger als in den Verbindungen $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$, $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (Tabelle 5.1, Kapitel 5.1.1.). Das zeigt, dass die Sauerstoffatome der großen $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ -Anionen die Metallkationen stärker koordinieren als die kleineren $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen, was mit einer Schwächung und damit Aufweitung der C-N Bindung einhergeht.

Das Packungsbild der Ionen des Salzes entlang der kristallografischen a -Achse ist in Abbildung 5.20 dargestellt.

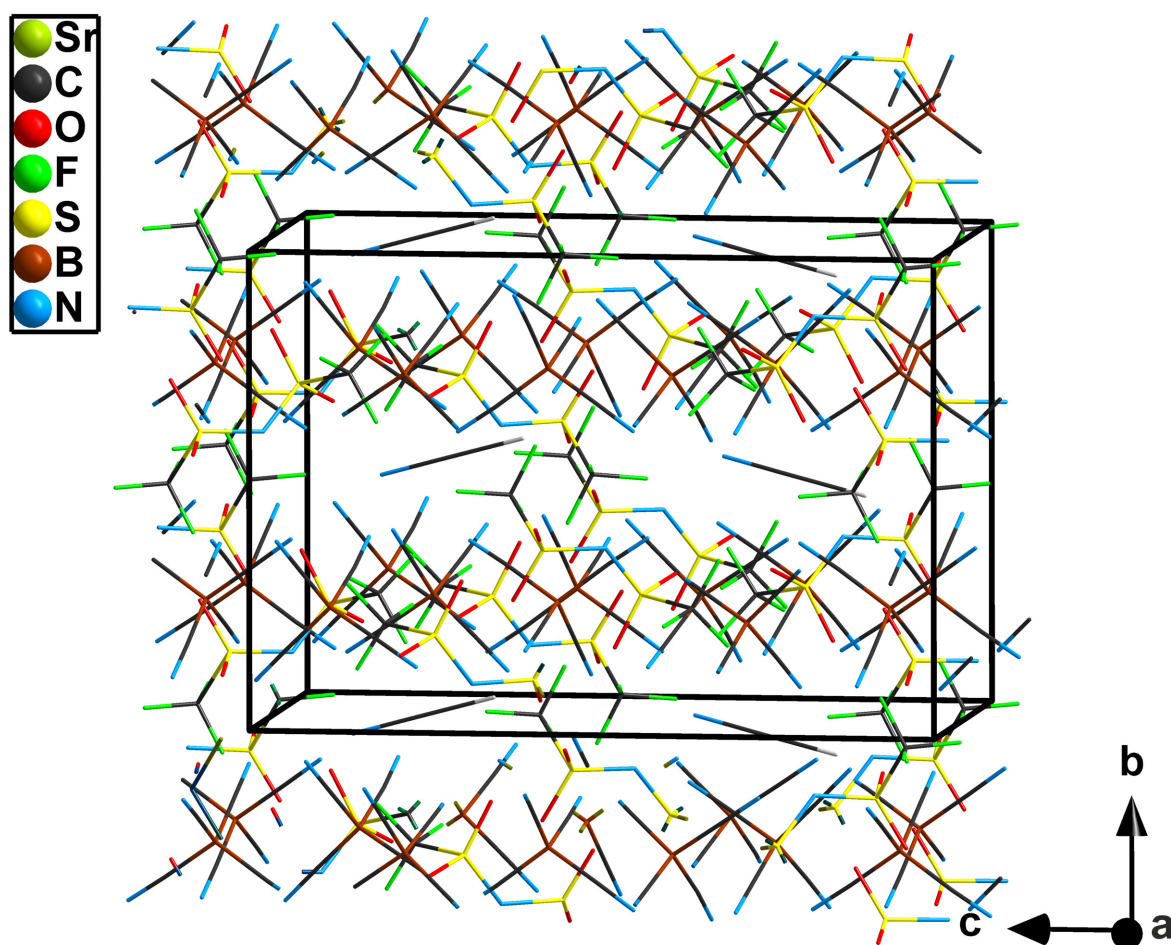


Abbildung 5.20.: Wire-Sticks-Modell des Packungsbildes der Ionen der Festkörperstruktur $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ in Richtung der kristallografischen a -Achse.

Aus der Tatsache, dass alle vier CN Gruppen des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions koordinieren sowie alle O-Atome des $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ -Anions ergibt sich ein dreidimensionales Netzwerk. Die $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen liegen entlang der kristallografischen c -Richtung, um jeweils 180° gedreht zueinander, vor. Die $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ -Anionen liegen sowohl entlang der kristallografischen c -Achse als auch entlang der kristallografischen b -Richtung in verdrehten Ketten. Es ergeben sich zwei einander parallel durchdringende Netze, ähnlich wie in der Struktur von $[\text{Cu}(\text{tcm})(\text{bipy})]$ [132]. In den Hohlräumen kristallisiert in beiden Verbindungen jeweils für die Verbindung $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ein Acetonitrilmolekül und für $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ein Wassermolekül co. Alle Atome befinden sich in beiden Verbindungen auf der $4a$ Wyckoff-Position.

5.3.5.2. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ (12) und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (13)

Das erste Nebenprodukt aus der Umsetzung der pyridinhaltigen Tetracyanidoboratsalze mit $\text{H}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ ist Pyridinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)amid. Das Salz kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$, Nr. 19 mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ein ORTEP-Plot sowie weitere kristallografische Daten sind in Abbildung B.45 und Tabelle 12 im Anhang einzusehen. Zwischen den Kationen und Anionen liegen keine koordinativen Bindungen sowie keine Wasserstoffbrückenbindungen vor. Zwei Elementarzellen entlang der kristallografischen b -Achse sind Abbildung 5.21 dargestellt.

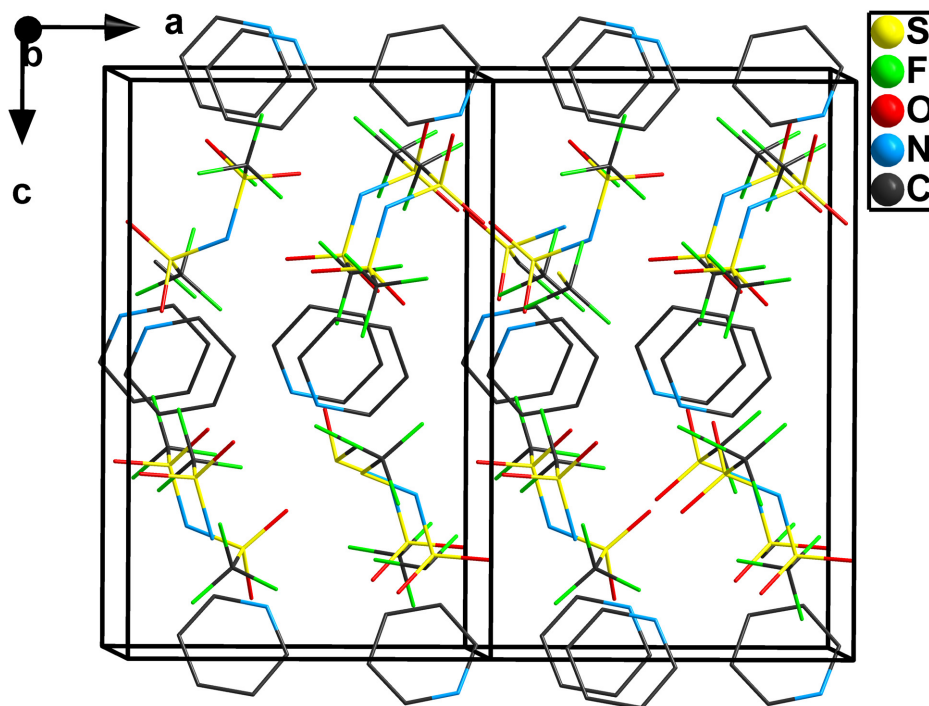


Abbildung 5.21.: Zwei Elementarzellen der Festkörperstruktur $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ in Richtung der kristallografischen b -Achse als Wire-and-Sticks-Modell. Wasserstoffatome wurden nicht dargestellt.

Die Kationen liegen jeweils um 120° verdreht in einer Reihe entlang der kristallografischen a -Achse. Die Anionen reihen sich ebenfalls entlang der kristallografischen a -Achse auf und sind dabei um 180° gedreht. Es ergibt sich eine ABAB Anordnung der Kationen und Anionen in gewellten Reihen entlang der kristallografischen c -Achse. Die Festkörperstruktur ist eindimensional, was mit einer niedrigen Viskosität und einem niedrigen Schmelzpunkt einhergeht. Die reine Verbindung Pyridin $\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ weist ein zweidimensionales Netzwerk auf [153].

Das zweite Nebenprodukt - Pyridinium-tetracyanidoborat - kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 19) mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle ist mit 2136,0(7) Å³ fast um das doppelte größer als die des Salzes [C₅H₅N](N(SO₂CF₃)₂). Ein ORTEP-Plot sowie weitere kristallografische Daten sind in Abbildung B.46 und Tabelle 13 im Anhang einzusehen. Das Kation enthält ein saures H-Atom welches mit einem Abstand von 2,86(2) Å kurze Wasserstoffbrücken zum [B(CN)₄]⁻-Anion ausbilden. Dies deutet auf eine hohe Acidität des N-gebundenen H-Atoms hin.

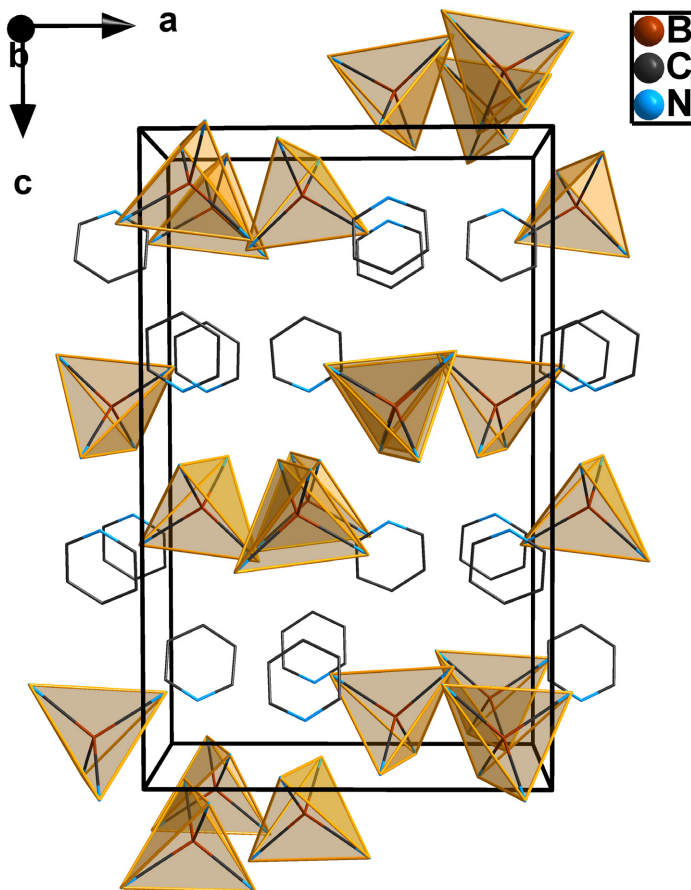


Abbildung 5.22.: Packungsbild der Ionen der Festkörperstruktur [C₅H₅N][B(CN)₄] in Richtung der kristallografischen *b*-Achse als Wire-and-Sticks-Modell. [B(CN)₄]⁻-Anionen sind als Polyeder (orange) dargestellt. Wasserstoffatome wurden der Übersicht wegen nicht dargestellt.

Ein Vergleich der thermischen Eigenschaften von pyridiniumhaltigen Verbindungen mit dem [B(CN)₄]⁻- sowie (N(SO₂CF₃)₂)⁻-Anion ist in Tabelle 5.9 gegeben. Die Daten wurden mit Hilfe Dynamischer Differenz Kalometrie Messungen ermittelt.

Tabelle 5.9.: Schmelzpunkte von Pyridinium-haltigen Verbindungen mit dem $\text{B}(\text{CN})_4^-$ - und $(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$ -Anion.

Salz	Schmelzpunkt /°C	Lit.
$[\text{PyrH}][\text{B}(\text{CN})_4]$	137	[154], (12)
$[\text{PyrH}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$	43	(13)
$[\text{C1pyr}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$	45	[155]
$[\text{C2pyr}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$	303,65	[156]
$[\text{C4pyr}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$	299,05	[156]
$[\text{C5pyr}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$	272,84	[156]

Die Verbindungen $[\text{PyrH}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ und $[\text{C1pyr}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ können mit einem Schmelzpunkt von unter 100°C als ionische Flüssigkeit (IL) bezeichnet werden, nicht jedoch als ionische Flüssigkeit bei Raumtemperatur (RTIL). Die anderen fallen in das Regime geschmolzener Salze. Dennoch können Verbindungen mit Schmelzpunkten unter etwa 200°C als Schmelzen für Reaktionen welche bei höheren Temperaturen stattfinden, als Ersatzmittel zu den bisher üblichen, unpolaren organischen eingesetzten Lösungsmitteln, wenn keine chemischen Reaktionen wie Zersetzung stattfinden, eingesetzt werden [10, 68, 157].

5.4. Maskierung eines einwertigen, zweiwertigen und dreiwertigen Metalltetracyandioboratsalzes mit [18]-Krone-6

Für die Entdeckung und Entwicklung von makrocyclischen Polyethern, wie Kronethern [158], Kryptanden oder Calixarene, wurden Pedersen, Cram und Lehn 1987 mit dem Nobel-Preis geehrt. Diese Moleküle sind auf Grund der freien Elektronenpaare an den im Kohlenstoffring integrierten Sauerstoffatomen in der Lage harte Kationen zu komplexieren [159, 160]. Der Komplexbildungseffekt wird z. B. zur chemischen Trennung der Alkali-, Erdalkali- und Lanthanoidenkationen [161], zur Trennung von Anionen [162] oder zur Maskierung von empfindlichen Bindungen wie etwa in Diazoniumsalzen [163] ausgenutzt. Diese Komplexsalze zeigen weiterhin auf Grund des Vorhandenseins von hydrophilen und hydrophoben Anteilen außergewöhnlich gute Löslichkeiten in unpolaren Lösungsmitteln [164]. So erhöht sich die Löslichkeit von KSCN in Methanol bei Raumtemperatur unter Zugabe von Dibenzo-[18]-Krone-6 um das 38fache (von 0,025 mol/l auf 0,96 mol/l) [158] und die Löslichkeit von $K_3[Fe(CN)_6]$ komplexiert in [18]-Krone-6 steigt in trockenem DMF von 4,3 mmol/l auf 260 mmol/l [165]. Mit dieser Eigenschaftsveränderung kann in der Organischen Chemie häufig das Arbeiten in einem Zweiphasensystem umgangen werden. So kann z. B. durch die Zugabe von Perhydrodibenzo-[18]-Krone-6 die Verseifung von KOH in nur einer Phase (Benzol) stattfinden [166].

Die Anforderung zur Komplexbildung ist, dass Polyether und Kation eine komplementäre stereoelektronische Anordnung der Bindungsstellen und sterische Barrieren besitzen [167]. Die Passgenauigkeit des Ringes zum Kationenradius spielt bei der Ausbildung der Symmetrie der Komplexkationen eine entscheidende Rolle [168]. Bei exakter Passgenauigkeit sitzt das Kation axial in der Krone. Der Abstand zwischen dem Kation und den Sauerstoffatomen, welche über koordinative Bindungen aneinander gebunden sind, ist sehr gering. In z. B. $[Li([12]\text{-Krone-4})_2][B(CN)_4]$ beträgt der Li-O Abstand im Durchschnitt 2,370 Å in $[Na(12\text{-Krone-4})_2][B(CN)_4]$ 2,477 Å [77]. In beiden Verbindungen liegen die Anionen und Kationen isoliert voneinander vor und bilden Schichten in der Folge ABAB in Richtung der kristallografischen *b*-Achse.

Zu große Kationen liegen über bzw. unter den Kronetherringen und weiten deren Bindungslängen auf. In diesen Komplexen bilden sich zusätzlich zu den koordinativen Bindungen zu den Sauerstoffatomen der Polyether koordinative Bindungen zwischen dem Metallkation und Anion (für das Tetracyanidoboratanion zu dem oder den terminalen

N-Atom(en)) aus. Es bilden sich z. B. Sandwichkomplexe oder zweireihige Ketten wie in den Struktur $[\text{Na}([15]\text{-Krone-5})][\text{B}(\text{CN})_4]$ oder $[\text{Cs}([18]\text{-Krone-6})][\text{B}(\text{CN})_4]$ mit Na-N Bindungsabständen von 2,455 - 3,166 Å bzw. Cs-N Bindungsabständen zwischen 3,350 - 3,565 Å [81].

Zu kleine Kationen bilden nur einige wenige bis gar keine koordinative Bindungen zu den Polyethern aus. Die Wechselwirkungen sind hier dementsprechend sehr klein. Eine solche Verbindung mit dem Tetracyandioboratanion wurde jedoch noch nicht beschrieben.

Diese durch die Komplexierung hervorgerufenen Strukturunterschiede wirken sich erheblich auf die thermische Stabilität sowie die Löslichkeit dieser Salze aus (für Löslichkeiten von Kronenethern-komplexierten Tetracyanidoboratsalzen siehe Tabelle 5.10). Ziel dieser Arbeit ist die weitergehende Untersuchung der selektiven Tetracyanidoboratstruktur- bildung des sehr symmetrischen [18]-Krone-6-Ethers mit dem einwertigen Kation Na^+ , erstmals mit einem zweiwertigen Kation (Sr^{2+}) und einem dreiwertigen Kation (Eu^{3+}) im Lösungsmittel Wasser sowie die Untersuchung der thermischen Eigenschaften und deren Löslichkeit in dem unpolarem Lösungsmittel Dichlormethan.

Bei den neuen Verbindungen handelt es sich um $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ und $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$. Eine Übersicht über analytische und kristallografische Daten bisher beschriebener Tetracyanidoboratverbindungen mit Krone-Ether-komplexierten harten Metallkationen ist für einen Vergleich in Tabelle 5.10 gegeben. Der Ionendurchmesser des [18]-Krone-6-Ethers ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$) beträgt 2,6 - 3,2 Å [159] und ist damit der größte und symmetrischste aller für Tetracyanidoboratverbindungen eingesetzten Kronenethern.

5.4.1. $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]$ (14),

$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ (15)

und $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ (16)

Das sehr kleine Natriumkation würde theoretisch perfekt vom [15]-Krone-5-Ether axial eingeschlossen werden können. In der Verbindung $[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)][\text{B}(\text{CN})_4]$ ragt das Kation jedoch entlang der kristallografischen *b*-Achse aus dem Ring herausragt [77]. Ursächlich sind die koordinativen Bindungen des Kations zu den terminalen N-Atomen des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions. Es liegt demnach nur ein partieller Einschluss des Kations vom Kronether vor. In dem Salz $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]$ zeigt sich dieselbe Topologie nur mit längeren Na-O (2,7338 - 2,8590 Å) und Na-N Bindungen, was auf Grund der unterschiedlich eingesetzten Kronen-Ether-Ringgrößen zu erwarten ist. Ein ORTEP-Plot

Tabelle 5.10.: Ausgewählte analytische und kristallografische Daten von Krone-Ether-Verbindungen mit dem $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion.

Kation	optimales Metallkation für den jeweiligen Krone-Ether	Raumgruppe, Nr.	Koordination und Δ Atom-Atom /Å	Pckg.	Smp. und Zers. /°C	Löslichkeit /mol/l	Lit.
$[\text{Li}([\text{12}]\text{-Krone-4})_2]^+$	Li^+	$Pnma$, 52	isoliert Li-O: 2,370	ABAB <i>b</i> -Achse	120 230	k. A.	[77]
$[\text{Li}([\text{15}]\text{-Krone-5})]^+$	Na^+	$C2/c$, 15	2fach koordinierend* Li1-O: 2,7752(2) Li1-N: 2,224(2) Li2-N: 2,191(2)	einreihige Ketten	190 300	k. A.	[77]
$[\text{Na}([\text{12}]\text{-Krone-4})_2]^+$	Li^+	$Pnma$, 52	isoliert Na-O: 2,477	ABAB <i>b</i> -Achse	205 230	k. A.	[77]
$[\text{Na}([\text{15}]\text{-Krone-5})]^+$	Na^+	$P2_1/c$, 14	2fach koordinierend* Na1-O: 2,440 Na1-N: 2,455(2) Na2-N: 3,133(2)	zweireihige Ketten	170 > 400	k. A.	[77]
$[\text{Na}([\text{18}]\text{-Krone-6})]^+$	K^+ , Rb^+ , Cs^+	$Pca2_1$, 29	2fach koordinierend* Na1-O (min): 2,7338 Na1-O (max): 2,859 Na1-N1: 2,5643(1) (1x) Na1-N2: 2,6262(7) (1x)	ABAB <i>c</i> -Achse	155 > 400	0,41 (CH_2Cl_2)	(14)
$[\text{Rb}([\text{18}]\text{-Krone-6})]^+$	K^+ , Rb^+ , Cs^+	$P2_1/n$, 14	2fach koordinierend* Rb1-O (min): 2,899(2) Rb1-O (max): 3,075(2) Rb1-N1: 3,188(3) (1x) Rb1-N3: 3,103(3) (1x)	zweireihige Ketten	173 > 230	0,55 (CH_2Cl_2)	[81]
$[\text{Cs}([\text{18}]\text{-Krone-6})]^+$	K^+ , Rb^+ , Cs^+	$C2/c$, 15	chelatarig* Cs1-O (min): 3,078(1) Cs1-O (max): 3,2219(9) Cs1-N1: 3,565(1) (2x) Cs1-N2: 3,350(1) (2x)	zweireihige Ketten <i>c</i> -Achse	173 > 230	0,55 (CH_2Cl_2)	[81]
$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3([\text{18}]\text{-Krone-6})]^{2+} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 ([\text{18}]\text{-Krone-6})$	K^+ , Rb^+ , Cs^+	$P2_1/n$, 14	isoliert Sr1-O(K) (min): 2,6347 Sr1-O(K) (max): 2,7218 Sr1-O(H ₂ O) (min): 2,5497 Sr1-O(H ₂ O) (max): 2,6069	ABAB <i>b</i> -Achse	29 und 42 (LM-Verlust) 326 491	0,41 (CH_2Cl_2)	(15)
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \cdot 3 ([\text{18}]\text{-Krone-6})$	K^+ , Rb^+ , Cs^+	$P1$, 2	isoliert Eu1-O (min): 2,435 Eu1-O (max): 2,4565	isoliert	-	0,21	(16)

* an zwei unt. Metallkationen; zwei N-Atome unkoordiniert. * 4fach an drei unt. Metallkationen koordinierend.

sowie kristallografische Daten des neuen Salzes sind in Abbildung B.47 und Tabelle 14 im Anhang dargelegt. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ (Nr. 29) mit den Gitterparametern $a = 17,704(4)$ Å, $b = 9,173(2)$ Å und $c = 14,206$ Å. Die Elementarzelle ($V = 2307,0(9)$ Å³) enthält vier Formeleinheiten. Die koordinierenden CN Gruppen des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions sind 1,138 Å (C1-N1) und 1,143 Å (C2-N2) lang und damit gestreckter als die nicht-koordinierenden CN Gruppen (1,136 Å (C3-N3) und 1,125 Å (C4-N4)). Insgesamt lässt sich keine signifikantere Verzerrung des Anions als in $[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)][\text{B}(\text{CN})_4]$ oder der ligandenfreien $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ -Verbindung verzeichnen [72, 77].

Die Kationen und Anionen liegen entlang der kristallografischen a -Achse in einer einreihigen Kette vor (Abbildung 5.23). Der Abstand zwischen den Kronenetherringen beträgt im Durchschnitt 9,3 Å. Dieser ist größer als der Abstand der Schichten im Graphit, der 3,35 Å beträgt.

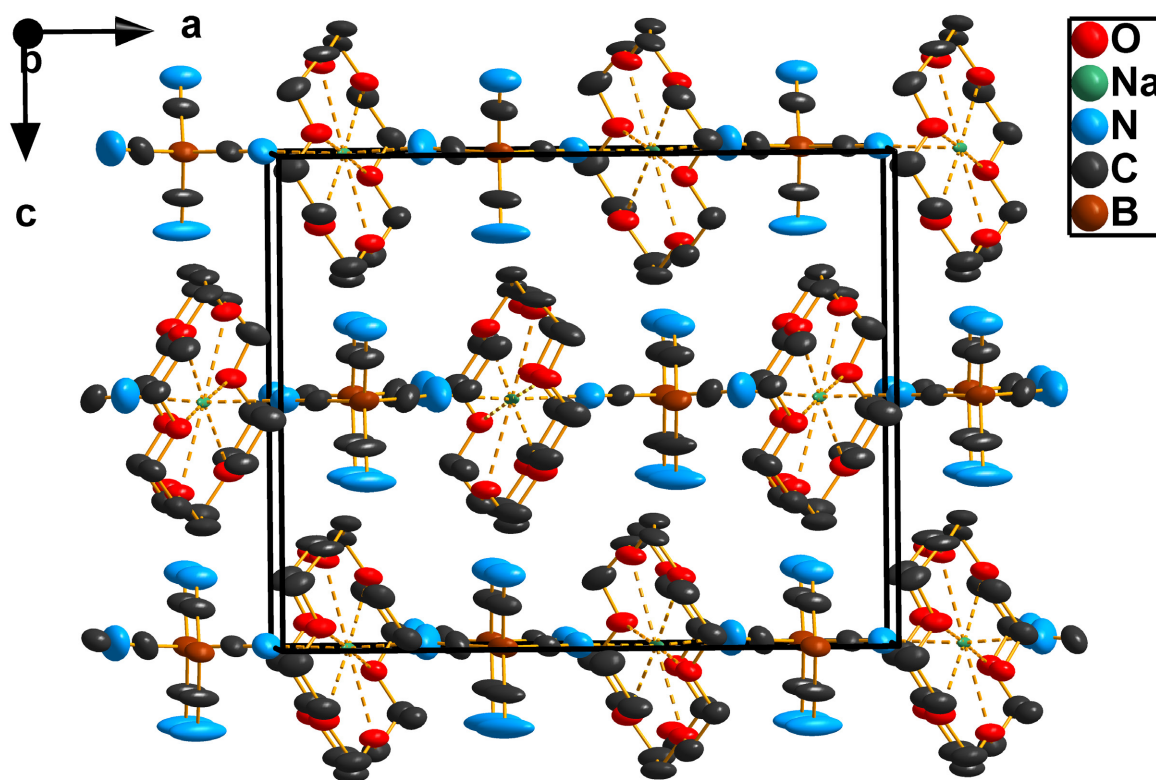


Abbildung 5.23.: Packungsbild der Ionen der Verbindung $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]$ entlang der kristallografischen b -Achse. Koordinative Bindungen sind als gestrichelte Linie dargestellt. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

In der Verbindung $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ liegen die Anionen und Kationen dagegen isoliert voneinander vor, d. h. es liegen keine koordinativen oder Wasserstoffbrückenbindungen vor.

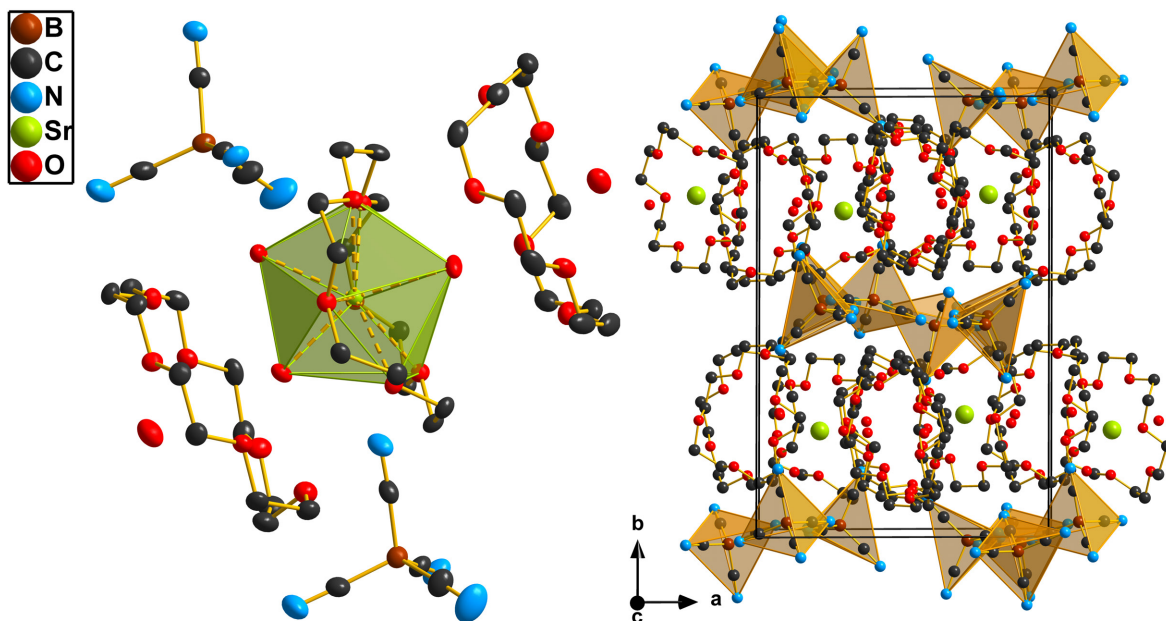


Abbildung 5.24.: **Links:** Ball-and-Stick-Modell der Strontiumkationenumgebung in der Verbindung $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$. **Rechts:** Packungsbild der Ionen der Verbindung entlang der kristallografischen c -Achse. $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen sind als Polyeder (orange) dargestellt. Koordinative Bindungen sind als gestrichelte Linie gekennzeichnet. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Das Strontiumkation, welches formal zu groß für den eingesetzten [18]-Krone-6-Ether ist, ist an insgesamt neun O-Atomen gebunden (Abbildung 5.24, links). Das Kation koordiniert an die sechs O-Atome des [18]-Krone-6-Ethers sowie an die O-Atome von drei Wassermolekülen. Die koordinierenden Wassermoleküle befinden sich zwischen den [18]-Kronen-6-Ether-Ringen. Das Koordinationsumgebung des Sr^{2+} -Kations bildet ein verzerrtes, dreifach-überkapptes trigonales Prisma.

Das Packungsbild zeigt eine ABCD Schichtfolge entlang der kristallografischen b -Achse. Auf den Kantenmitten der Elementarzelle befinden sich Lücken die nicht von Anionen ausgefüllt werden (Abbildung 5.24, rechts). Die zwischen diesen beiden Anionenschichten liegenden Komplexkationen bilden eine kanaltypische Anordnung, wobei die [18]-Krone-6-Ether-Moleküle in Schicht B und D alternierend gekrümmt zueinander vorliegen (Abbildung 5.25). Der Abstand zwischen den Kronenetherringen beträgt im Durchschnitt $3,9 \text{ \AA}$ und ist damit größer als der Abstand der Schichten im Graphit ($3,35 \text{ \AA}$).

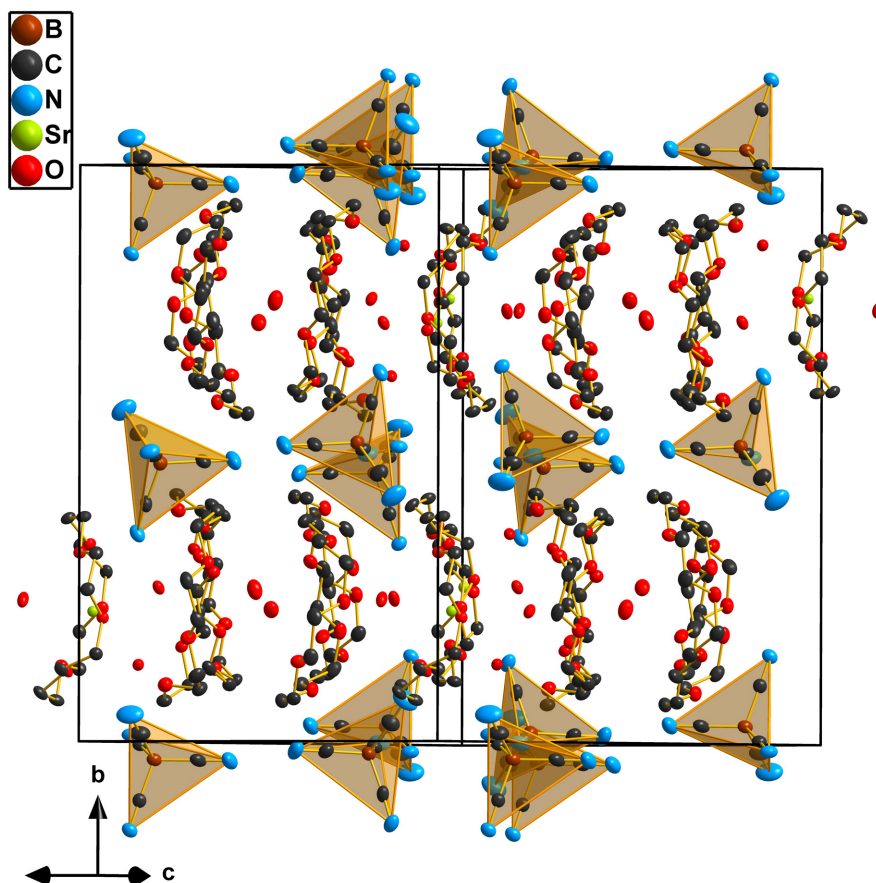


Abbildung 5.25.: Packungsbild der Ionen der Verbindung entlang der kristallografischen (011)-Ebene. $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen sind als Polyeder (orange) dargestellt. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Für kronetherkomplexierte Tetracyanidoboratverbindungen mit Alkalimetallkationen sinkt mit kleinerem Kationenradius die Anzahl an koordinativen Bindungen zu den $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen. Die erste Verbindung mit einem Erdalkalimetallkation weist isoliert vorliegende Ionen auf. Die Koordinationssphäre wird mit Lösungsmittelmolekülen und den [18]-Krone-6-Ethern abgedeckt.

Die B-C Abstände im $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion dieses Salzes liegen zwischen 1,5922(5) - 1,5998(5) Å, die C-N Abstände reichen von 1,1413(3) bis 1,1442(4) Å und die C-B-C Winkel von 109,081(2)° bis 109,933(2)°. Damit nähert sich die Symmetrie des Anions in dieser Verbindung stark die eines perfekten Tetraeders an. Für Tetracyanidoboratsalze mit unkoordinierten, einwertigen und lösungsmittelkoordinierten, zweiwertigen Metallkationen ist eine stärkere Verzerrung beschrieben worden (Tabelle 5.1, Kapitel 5.1.1.) [72, 78]. Eine Abschirmung des Sr^{2+} -Kations mit [18]-Krone-6-Ether-Molekülen bewirkt in diesem Fall eine Abschirmung vom $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions und eine Erhöhung der Symmetrie des

tetraedrischen Anions.

Die Phasenreinheit des neuen Salzes wurde mit Hilfe einer Rietveld-Verfeinerung analysiert und ergab mit einem χ^2 -Wert von 1,2 und einem durchschnittlichen R-Bragg-Faktor von 2,5 eine sehr gute Reinheit (Abbildung B.49). Eine ORTEP-Plot (Abbildung B.48) und kristallografische Daten (Tabelle 15) sind ebenfalls im Anhang gegeben. Da es sich bei dieser Verbindung um die erste Tetracyanidoboratstruktur mit einem zweiwertigen Metallkation handelt, wurden zusätzlich IR(ATR)- und RAMAN-spektroskopische Analysen durchgeführt (Abbildung B.50, Anhang). Im IR(ATR)-Spektrum sind die C-O Valenzschwingungen des Kronenethers als starke Bande bei $1093,49\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Des Weiteren ist die aufgespaltene Bande bei $2881,27\text{ cm}^{-1}$ (plus Schulter bei $2904,41\text{ cm}^{-1}$) der aliphatischen C-C Valenzschwingungen, die aufgespaltene Bande bei $1618,06\text{ cm}^{-1}$ der aromatischen C-C Valenzschwingungen und die schwachen Banden zwischen $553,50 - 580,5\text{ cm}^{-1}$ der C-H Deformationsschwingungen zu zuordnen. Die Wassermoleküle sind anhand der Banden um 3250 cm^{-1} zu identifizieren (O-H Schwingungen). Im RAMAN-Spektrum liegen bei $2702,85 - 2911,27\text{ cm}^{-1}$ die aliphatischen C-C Valenzschwingungen, die aromatischen C-C Valenzschwingungen bei $1472,33\text{ cm}^{-1}$ und die C-O Valenzschwingungen zwischen $1052,64 - 1116,40\text{ cm}^{-1}$. Die C-H Deformationsschwingungen sind bei $518,74\text{ cm}^{-1}$ und $547,29\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Zusätzlich können im RAMAN-Spektrum die asymmetrischen C-N Schwingungsabanden der vier CN Gruppen vom $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion detektiert werden. Es ist eine starke Bande bei einer niedrigen Wellenzahl ($2222,25\text{ cm}^{-1}$) zu beobachten. Ein Vergleich mit Tetracyanidoboratsalzen mit unkoordinierten oder ligandenhaltigen Metallkationen (Tabelle 5.2), zeigt, dass eine Abschirmung des Sr^{2+} -Kations mit [18]-Krone-6-Ether-Molekülen zu einer Isolierung führt und damit zu einer Stärkung, einhergehend mit einer Verkürzung der Bindungsabstände, der B-C und C-N Bindungen.

Die Verbindung $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 14,568(4) \text{ \AA}$, $b = 15,564(4) \text{ \AA}$ und $c = 18,841(4) \text{ \AA}$. Die Elementarzelle ($V = 3478,2(2) \text{ \AA}^3$) enthält zwei Formeleinheiten. Im Anhang zeigt die Abbildung B.51 den ORTEP-Plot des Salzes und in Tabelle 16 sind die dazugehörigen kristallografische Daten gelistet. Die Phasenreinheit wurde mit Hilfe einer Rietveld-Verfeinerung geprüft und ergab mit einem χ^2 -Wert von 4,8 und einem durchschnittlichen R-Bragg-Faktor von 33,2 keine gute Reinheit (Abbildung 5.26, Anhang). Zum Einen zeigt das experimentell aufgenommene Pulverdiffraktogramm keine Reflexe hoher Güte, was für einer schlechte Kristallinität des Salze spricht, und zum Anderen konnte reines, überschüssiges [18]-Krone-6-Ether-Salz ermittelt werden.

Das homoleptisch von neun Wassermolekülen umgebenen Eu^{3+} -Kation (dreifach überdachtes trigonales Prisma; D_{3h} ; Abbildung 5.26, oben rechts) ist von drei [18]-Krone-6-Ether-Molekülen umschlossen und daher isoliert von den stöchiometrisch benötigten drei $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen. Die Eu1-O Abstände betragen im Durchschnitt $2,441 \text{ \AA}$. Die Umschließung des Komplexkations bewirkt eine hohe Raumausfüllung.

Das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion liegt ähnlich wie in $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ (**15**) verzerrt in der T_d Symmetrie vor. Die Größen der C-B-C Winkel reichen von $107,9 - 110,9^\circ$ und die B-C-N Winkel liegen im Durchschnitt bei $179,01^\circ$. Da im IR(ATR)-Spektrum nur eine starke Bande bei niedriger Wellenzahl ($2221,70 \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten ist, spricht dies für starke interionische Wechselwirkungen zwischen dem Anion und dem Kation (Abbildung B.53, Anhang). Ein Vergleich mit Tetracyanidoboratsalzen mit unkoordinierten oder ligandenhaltigen Metallkationen (Tabelle 5.2), zeigt, dass eine Abschirmung des Eu^{3+} -Kations mit [18]-Krone-6-Ether-Molekülen zu einer Isolierung führt und damit zu einer Stärkung, einhergehend mit einer Verkürzung der Abstände zwischen B-C (Durchschnitt: $1,59 \text{ \AA}$) und C-N (Durchschnitt: $1,14 \text{ \AA}$) im $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion.

Das Packungsbild der Ionen der Verbindung $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ zeigt, dass die Eu^{3+} -Kationen in einer Reihe entlang der kristallografischen c -Achse vorliegen (Abbildung 5.26, oben links). Eine Betrachtung der Elementarzelle entlang der kristallografischen a -Achse, zeigt, dass die Polyether in c -Richtung alternierend gekrümmt um das Kation zueinander liegen (Abbildung 5.26, unten). Der Abstand zwischen den Kronenetherringen beträgt im Durchschnitt $6,2 \text{ \AA}$ und ist damit fast doppelt so groß wie der Abstand der [18]-Krone-6-Ether-Moleküle in der Verbindung $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ (**15**).

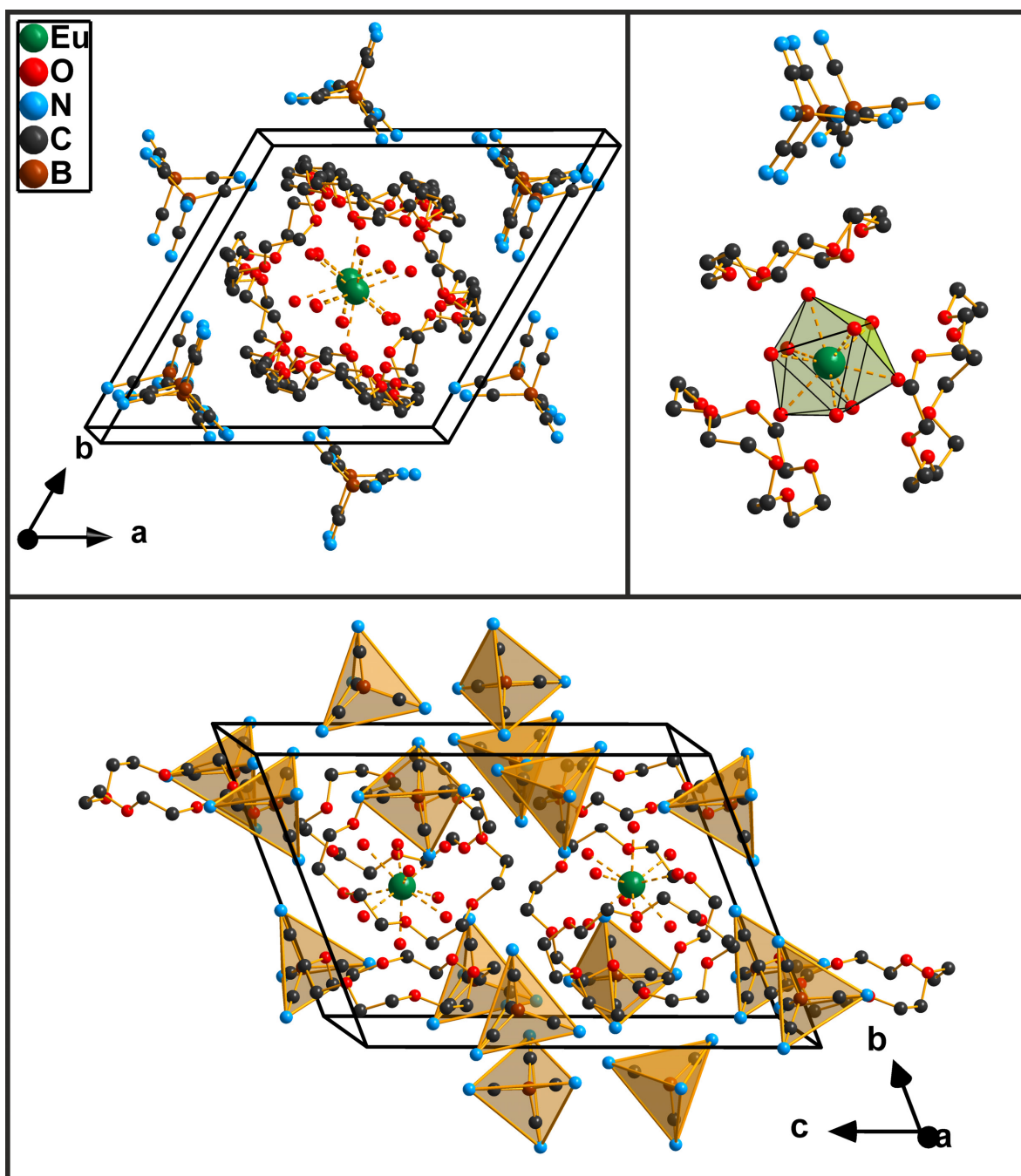


Abbildung 5.26.: Links oben: Packungsbild der Ionen der Verbindung $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ entlang der kristallografischen c -Achse.

Rechts oben: Ball-and-Stick-Modell der homoleptischen Umgebung des Eu^{3+} -Kations mit Kennzeichnung des dreifach überkappten trigonalen Prismas als Koordinationspolyeder (grün).

Unten: Modell einer Elementarzelle der Verbindung $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ dargestellt entlang der kristallografischen a -Achse. Alle $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen sind als Polyeder (orange) dargestellt.

Koordinative Bindungen sind als gestrichelte Linie gekennzeichnet. Wasserstoffatome sind der Übersicht halber herausgenommen.

Je nach Größe des eingesetzten Kronethers zeigen die drei neuen kornetherkomplexierten Tetracyanidoboratsalze unterschiedliche thermische Eigenschaften und Löslichkeiten. Mit 0,55 mol/l wurden bereits für die Salze $[M([18]\text{-Krone-6})][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($M = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) eine erstaunlich gute Löslichkeit in dem unpolarem Lösungsmittel Dichlormethan bestimmt [81]. Auch für die neuen Verbindungen $[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ und $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ sind mit 0,39 mol/l und 0,41 mol/l sowie 0,21 mol/l hohe Löslichkeiten in Dichlormethan quantitativ ermittelt worden. Vor allem für Seltene Erdmetall-Verbindungen ist eine hohe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln von hohem Interesse. Z. B. wurden für Phosphat-Verbindungen $RE[\text{PO}_4] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($RE = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) mit dem tetraedrisch aufgebauten Komplexanion Löslichkeiten in Wasser zwischen $0,19 \cdot 10^{-3}$ bis $4,15 \cdot 10^{-3}$ mol/l beschrieben [169]. Die Löslichkeit von $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ in Wasser beträgt 3,42 mol/l [170] und für die entsprechenden Seltenen Erdmetall-Sulfat-Verbindungen ist die höchste gemessene Löslichkeit in Wasser 10,88 g/100 g (für $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$) [171].

Die thermischen Eigenschaften wurden mit Hilfe von Dynamischen Differenz Kalometrie Messungen ermittelt. Der Schmelzpunkt von $[\text{Na}(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)][\text{B}(\text{CN})_4]$ liegt deutlich niedriger als von Verbindungen mit kleineren Kronethern, was zu erwarten ist. Die größeren Bindungslängen sind instabiler und es wird ein geringerer Energieaufwand zur Bindungsaufspaltung benötigt. In der Dynamischen Differenz Kalometrie Messung für $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ sind bei 29°C und 41°C Lösungsmittelverluste zu detektieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 326°C und der Zersetzungspunkt bei 491°C. Der Schmelzpunkt liegt damit über den Schmelzpunkt des reinen [18]-Krone-6-Ethers (42 – 45°C). Der Zersetzungspunkt liegt im gleichen Temperaturbereich wie von den Verbindungen $M[\text{B}(\text{CN})_4]$ ($M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+$ [72]), $[M(\text{H}_2\text{O})_x][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($M = \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}; x = 2, 3$ [78]) welche sich auch bei >470°C zersetzen. Hervorzuheben ist, dass $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ einen Schmelzpunkt besitzt. Dieser Fakt ist für alle bisher publizierten zweiwertigen Tetracyandiboratverbindungen noch nicht beschrieben worden.

5.5. Tetracyanidoborate mit komplexierten Metallkationen

In dem letzten Abschnitt dieser Arbeit werden die röntgenkristallografisch ermittelten Strukturen der drei neuen Tetracyandioboratverbindungen, $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ vorgestellt. Da die analytischen Daten dieser Salze gut mit den bisher publizierten Daten bekannter einwertiger und zweiwertiger Tetracyanidoboratsalzen übereinstimmen, wurden Bindungslängen, Bindungswinkel sowie ausgewählte spektroskopische Analysedaten bereits in dem vorherigen Kapitel 5.1.1. in den Tabellen 5.1 und 5.2 mit aufgeführt.

5.5.1. $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ (17)

Die Verbindung $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11) mit den Gitterparametern $a = 7,6530(2)$ Å, $b = 15,606(4)$ Å und $c = 7,669(2)$ Å. Die Elementarzelle ($V = 800,4(4)$ Å³) enthält zwei Formeleinheiten. Die Verbindung ist damit isostrukturell zu $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ (4). Ein ORTEP-Plot sowie detaillierte kristallografische Daten sind in der Abbildung B.54 sowie in der Tabelle 17 im Anhang dargestellt. Das Rb^+ -Kation ist verzerrt quadratisch antiprismatisch von sechs N-Atomen von sechs unterschiedlichen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen sowie von den O-Atomen der zwei Wassermoleküle umgeben (Abbildung 5.27, links). Die Rb1-O Abstände betragen 2,543(4) Å (Rb1-O1) und 2,548(4) Å (Rb1-O2). Die Rb1-N Abstände sind für die jeweils sich gegenüberliegenden Anionen auf den quadratischen Ebenen des Antiprismas gleich lang (2,740(3) Å (2x) (Rb-N2), 2,682(3) Å (2x) (Rb1-N3), 2,677(3) Å (2x) (Rb1-N4)). Die Winkel zwischen Rb1 und den koordinierenden O- und N-Atomen betragen für O1-Rb1-O2: 106,15(16)°, O1-Rb1-N4: 143,20(8)°, O2-Rb1-N4: 78,27(12)°, O2-Rb1-N4: 143,20(8)° und N4-Rb1-N4: 78,27(12)° und entsprechen damit nicht den Idealwinkeln eines quadratischen Antiprismas.

Das $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion liegt verzerrt in der T_d Symmetrie vor. Die C-B1-C Winkel weisen eine Abweichung vom idealen Tetraederwinkel von bis zu 0,5° auf (109,9(3)° (C1-B1-C3), 111,2(3)° (C1-B1-C2), 108,6(3)° (C3-B1-C2), 110,0(3)° (C1-B1-C4), 108,6(3)° (C3-B1-C4), 108,4(3)° (C2-B1-C4)). Die B1-C-N Winkel sind ebenfalls nicht ideal linear (179,5(4)° (B1-C1-N1), 174,5(4)° (B1-C2-N2), 177,4(4)° (B1-C3-N3), 177,7(4)° (C1-C4-N4)). Die C-N Abstände unterscheiden sich um durchschnittlich 0,003 Å voneinander (1,145(5) Å (C1-N1), 1,142(5) Å (C2-N2), 1,143(5) Å (C3-N3) und 1,139(5) Å (C4-N4)). Die längste

CN Gruppe des Anions koordiniert nicht an das Metallkation. Die B-C Abstände weichen um durchschnittlich 0,008 Å voneinander ab (1,589(6) Å (B1-C1), 1,592(5) Å (B1-C2), 1,592(5) Å (B1-C3) und 1,598(5) Å (B1-C4)).

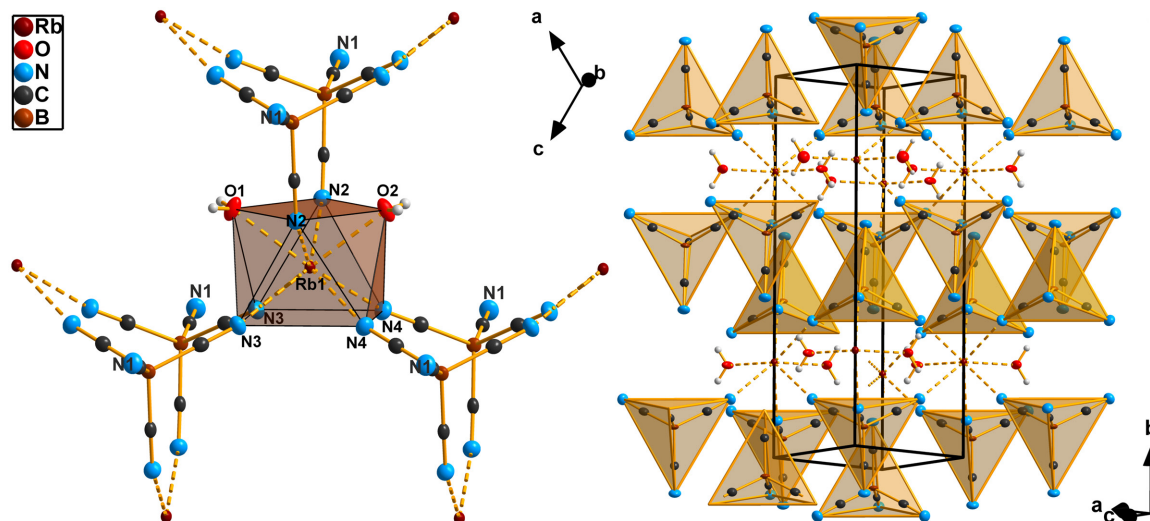


Abbildung 5.27.: Links: Darstellung der Koordinationsumgebung des Rb^+ -Kations in der Verbindung $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ als Polyeder (braun).

Rechts: Packungsbild der Ionen der Verbindung $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ entlang der kristallografischen (101)-Richtung. $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen sind als Polyeder (orange) dargestellt.

Koordinative Bindungen sind als gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Das Packungsbild der Ionen zeigt, dass die Rubidiumkationen auf den Kanten der langen Seiten der Elementarzelle liegen (Abbildung 5.27, rechts). Die Anionen lagern sich in Schichten entlang der kristallografische a - c Ebene an. Entlang der kristallografischen a -Achse liegen die Anionen alternierend um 180° gedreht zueinander vor. Das Zentralteilchen (B) des Anions liegt dabei auf der $4f$ Wyckoffposition. Die für die Elektroneutralität notwendigen Rb^+ -Kationen liegen auf der $2e$ Wyckoffposition mit einer m Lagesymmetrie. Diese räumliche Anordnung sowie die Ausrichtungen der koordinativen Bindungen führt zu einer hohen Raumausfüllung und einem dreidimensionalen Netzwerk.

5.5.2. $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (18)

Das neue Salz $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ wird durch die Umsetzung von SrCO_3 mit der wässrigen Tetracyanoboronsäure unter Rückfluss bei 100°C erhalten. die Ausbeute betrug nach dem Abfiltrieren des überschüssigen und nicht reagierten SrCO_3 89%. Mittels Anpassung

der Einkristalldaten durch eine Rietveld-Verfeinerung wurde die Phasenreinheit der Produkte überprüft (Abbildung B.56, Anhang) und ergab mit einem durchschnittlichen R-Bragg-Faktor von 16,2 und einem χ^2 -Wert von 2,2 eine sehr gute Reinheit.

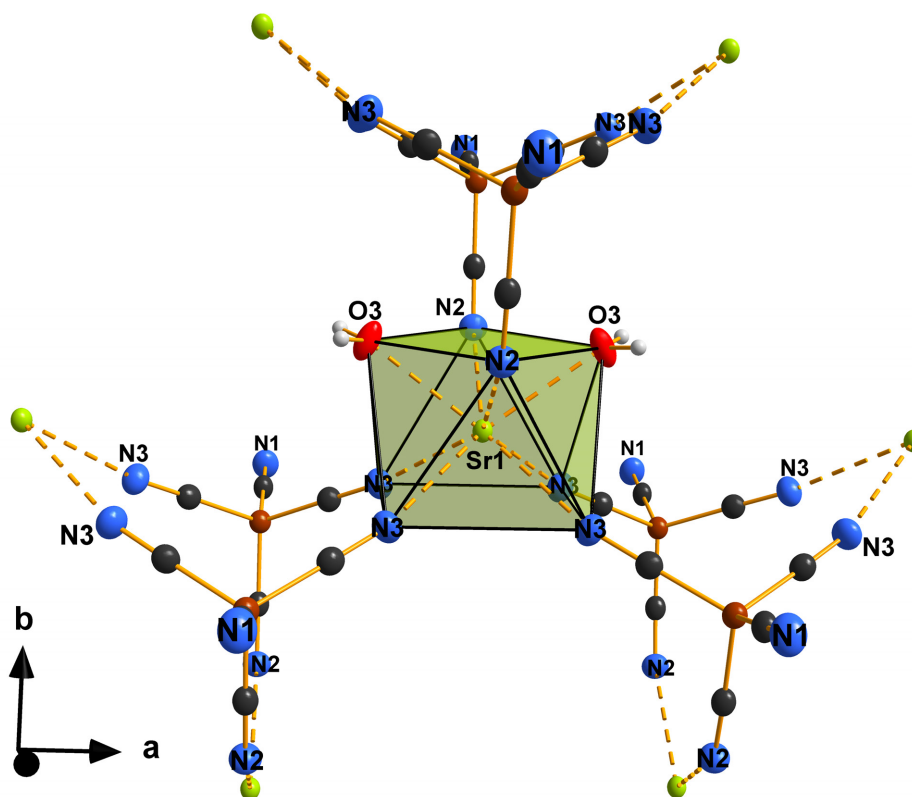


Abbildung 5.28.: Darstellung der Koordinationsumgebung des Sr^{2+} -Kations als Polyeder (grün) in der Verbindung $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Koordinative Bindungen sind als gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Die Verbindung $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63) mit den Gitterparametern $a = 7,7799(9) \text{ \AA}$, $b = 13,1948(2) \text{ \AA}$ und $c = 15,6081(2) \text{ \AA}$. Die Elementarzelle ($V = 1602,2(3) \text{ \AA}^3$) enthält vier Formeleinheiten. Die Verbindung ist damit isotypisch zu $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]\text{Br}_3$, dessen Zellparameter $a = 15,162(5) \text{ \AA}$, $b = 12,358(5) \text{ \AA}$, $c = 11,936(5) \text{ \AA}$ und $V = 2236,4 \text{ \AA}^3$ sind [172]. Ein ORTEP-Plot sowie detaillierte kristallografische Daten sind in der Abbildung B.55 sowie in der Tabelle 18 im Anhang dargestellt.

Das Sr^{2+} -Kation ist verzerrt, quadratisch antiprismatisch von sechs N-Atomen von sechs unterschiedlichen $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen sowie von zwei O-Atomen von zwei Wassermolekülen umgeben (Abbildung 5.28). Der Sr1-N Bindungslängen sind in Tabelle 5.1 in Kapitel 5.1.1. aufgelistet. Die Winkel zwischen dem Metallkation und den koordinierenden O-

bzw. N-Atomen betragen $143,29(3)^\circ$ (O3-Sr1-N3), $120,42(7)^\circ$ (N3-Sr1-N3), $140,62(3)^\circ$ (N3-Sr1-N2), $143,20(8)^\circ$ (O3-Sr1-N2) und $111,95(9)^\circ$ (N2-Sr1-N2) und entsprechend damit nicht dem idealen Winkel eines quadratischen Antiprismas.

Das Tetracyanidoboratanion liegt in dieser Verbindung verzerrt in der T_d Symmetrie vor. Die unkoordinierte terminale CN Gruppe (C1-N1) ist mit $1,139(3)$ Å kürzer als die koordinierten CN Gruppen C2-N2 ($1,143(3)$ Å) und C3-N3 ($1,142(2)$ Å). Die B1-C Abstände sind ebenfalls von unterschiedlicher Länge (B1-C1: $1,597(4)$ Å; B1-C2: $1,588(3)$ Å, B1-C3: $1,593(2)$ Å).

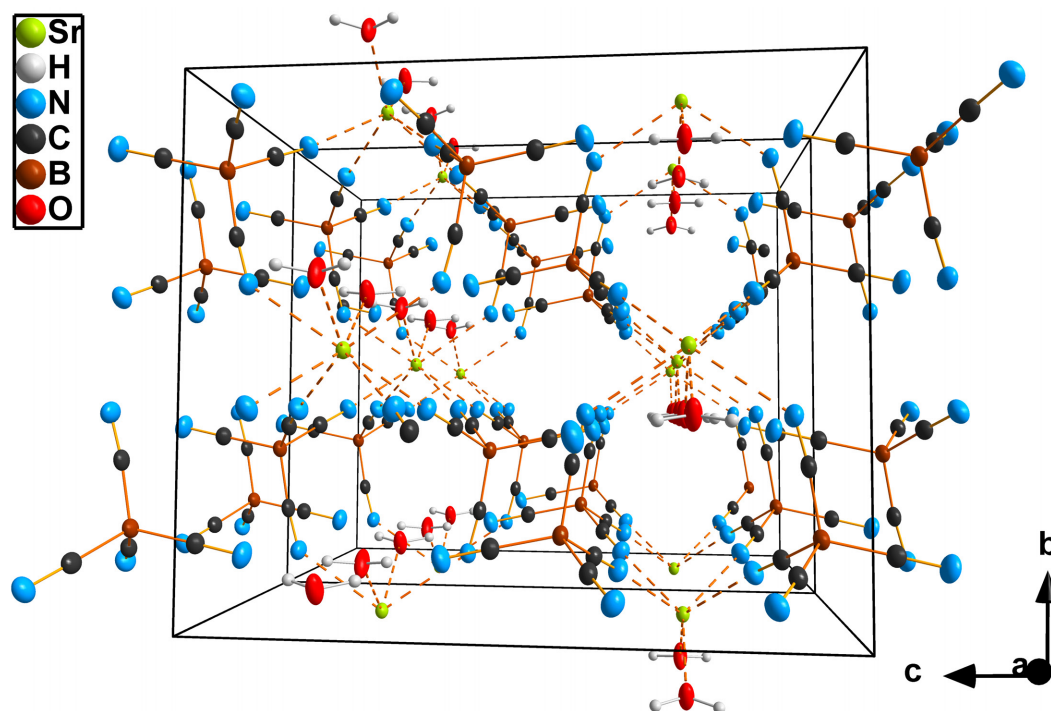


Abbildung 5.29.: Darstellung zweier Elementarzellen der Verbindung $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ mit Blickrichtung entlang der kristallografischen a -Achse. Koordinative Bindungen sind als gestrichelte Linie gekennzeichnet

Die Abbildung 5.29 zeigt zwei Elementarzellen in Blickrichtung der kristallographischen a -Achse. Die $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen reihen sich entlang dieser Achse kettenartig auf, wobei sie jeweils um 45° gedreht aufeinander folgen. Die Sr^{2+} -Kationen liegen auf den Flächen der Elementarzellen ($4c$ Wyckoffposition) vor. Es ergibt sich ein dreidimensionales Netzwerk, in denen die koordinierenden Wassermoleküle den Raum zwischen den Kationen besetzen.

5.5.3. $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (19)

Tri-acetonitril-di-tetracyanidoborat, hergestellt durch mehrstündiges Refluxieren des $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Salzes im Soxhlet in trockenem Acetonitril über 3 Å Molsieb, kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ein ORTEP-Plot sowie weitere kristallografische Daten sind in Abbildung B.58 und Tabelle 19 im Anhang einzusehen. Das Strontiumkation ist verzerrt quadratisch, antiprismatisch von fünf $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen sowie drei Acetonitril-Molekülen umgeben (Abbildung 5.22, links). Die Abstände zwischen den koordinierenden N-Atomen des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions und dem Sr^{2+} -Kation sind in Tabelle 5.1 in Kapitel 5.1.1. aufgelistet. Die Abstände sind kürzer als in Tetracyanidoboratverbindungen in denen die Metallkationen von elektronenziehenderen Liganden, wie H_2O , gebunden sind. Zwischen den N-Atomen der Acetonitril-Moleküle und dem Sr^{2+} -Kation betragen die Bindungslängen 2,7231(7) Å (Sr2-N11), 2,7118(8) Å (Sr2-N17) und 2,6456(8) Å (Sr2-N12).

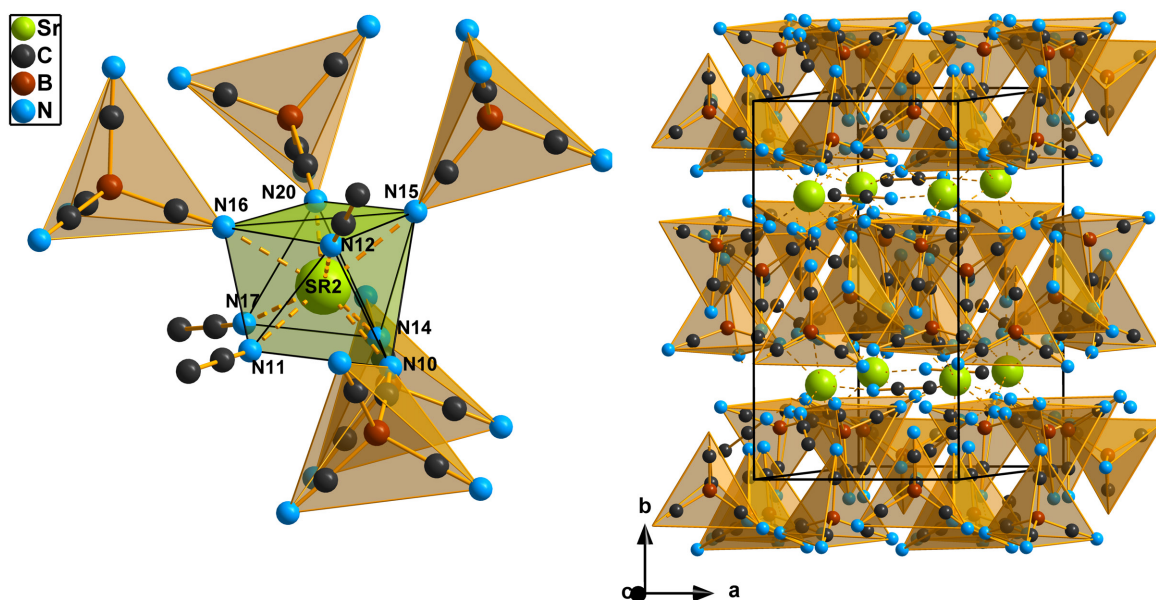


Abbildung 5.30.: Links: Darstellung der Koordinationsumgebung des Sr^{2+} -Kations in der Verbindung $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ als Polyeder (grün).

Rechts: Packungsbild der Ionen der Verbindung $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ entlang der kristallografischen c -Achse.

Die $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anionen sind als Polyeder (orange) dargestellt. Koordinative Bindungen sind als gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Das Tetracyanidoboratanion liegt in der Verbindung verzerrt in der T_d Symmetrie vor. Die Größen der C-B-C und B-C-N Winkel und die Längen der B-C und C-N Bindungen

sind in Tabelle 5.1 in Kapitel 5.1.1. aufgelistet und stimmen gut mit den Daten bereits publizierter Tetracyanidoboratverbindungen überein. Im RAMAN-Spektrum (Abbildung B.60, Anhang) ist eine vierfach aufgespaltene Bande bei $2253,66\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, die den asymmetrischen Streckschwingungen der CN Gruppen im $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anion zugeordnet werden können. Das Auftreten von nur einer aufgespaltenen Bande für die asymmetrische CN Streckschwingung, bestätigt die vorliegende verzerrte T_d Symmetrie des Anions. Die Bande bei $2244,14\text{ cm}^{-1}$ erscheint durch die C-N Schwingung der gebundenen Acetonitril-Moleküle.

In dem gesamten Spektrum sind weiterhin die B-C Schwingungen zwischen $940,34 - 975,55\text{ cm}^{-1}$ und bei $494,95\text{ cm}^{-1}$ sowie die C-B-C Schwingung bei $154,25\text{ cm}^{-1}$ sichtbar. Interessanterweise ist in dem RAMAN-Spektrum sowie im IR(ATR)-Spektrum jeweils eine Bande um 3200 cm^{-1} , die den O-H Schwingungen von Wassermolekülen zugeordnet werden kann, zu beobachten. Auch im $^1\text{H-NMR}$ (300 mhz, DMSO- d_6) ist ein Signal für Wasser detektiert worden (Experimenteller Teil). Ursächlich könnten zum Einen Luftfeuchte bei den Messungen aber auch die Empfindlichkeit des neuen Salzes gegenüber stärker koordinierender Lösungsmittel wie Wasser sein. Bestätigt wird die zweite Annahme durch die Rietveld-Verfeinerung eines in Debye-Scherrer-Geometrie aufgenommenes Pulverdiffraktogramms mit dem aus den Einkristalldaten angepassten Pattern (Abbildung B.59, Anhang). Das Pulverdiffraktogramm zeigt zwar starke Reflexe mit hoher Güte im 2θ -Bereich zwischen $9 - 50^\circ$, was für eine gute Kristallinität des Salzes spricht. Die Rietveld-Verfeinerung beweist jedoch mit einem durchschnittlichen R-Bragg Faktor von 64,9 und einem χ^2 -Wert von 113,4, dass keine Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse vorliegt. Da keine weiteren bekannten Phasen (z. B. Ausgangsstoffe) ermittelt werden konnten, kann aus den Ergebnissen der spektroskopischen Analysen und der Rietveld-Verfeinerung geschlussfolgert werden, dass sich die koordinierenden Donorliganden im Komplexbau während der Probearbeitung langsam gegen Wassermoleküle austauschen.

Alle Atome liegen in der Elementarzelle auf der $4e$ Wyckoffposition (Abbildung 5.30, rechts). Entlang der kristallografischen b -Achse liegt eine ABC Schichtabfolge vor. Die Anionen in der Schicht C sind gegenüber den Anionen in der Schicht A um 180° gedreht. Es zeigt sich ein dreidimensionales Netzwerk.

6. Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Synthesen und Charakterisierungen 16 neuer Tetracyanidoboratsalze ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$), einer neuen Bis(trifluoromethylsulfonyl)amidverbindung ($(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)^-$) sowie zweier Mischsalze, welche jeweils ein Tetracyandioborat- und ein Bis(trifluoromethylsulfonyl)amid-Anion enthalten, dargelegt. Alle hergestellten Verbindungen wurden sowohl mittels experimenteller als auch theoretischer Methoden analysiert. Die drei neuen Hauptgruppenmetalltetracyanidoboratsalze der allgemeinen Summenformel $[M(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ ($M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} und In^{3+}) zeigen eine gute Löslichkeit in Dichlormethan. Diese Eigenschaft könnte sie zu guten Ausgangsstoffen in der Organometallchemie machen. Die teilweise entwässerte Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ ist stark hygroskopisch. Mit den Verbindungen $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ und $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ konnten die ersten ligand-freien Salze mit Hohlraumvolumina von 827 \AA^3 und 712 \AA^3 synthetisiert werden. Die Herstellung konnte durch die Umsetzung der wasserhaltigen Ausgangsverbindungen $[M(\text{H}_2\text{O})_x][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($M = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , $x = 2, 3$) mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ realisiert werden. Mit dem Bis(trifluoromethylsulfonyl)amid-Anion konnten niedrig schmelzende Salze, die teilweise in Bereich Ionischen Flüssigkeiten eingeordnet werden können, synthetisiert werden.

Allem Voran stellt sich das schwach koordinierende Tetracyanidoborat-Anion auf Grund der koordinationsfähigen vier, terminalen CN Gruppen als geeignetes Gegenion für die Ausbildung mehrdimensionaler Netzwerke heraus (Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1.: Koordinationsverhalten des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions und Dimensionalitäten in den neuen Tetracyanidoborat-Salzen zwei- und dreiwertiger Kationen.

Nr.	Verbindung	Koordination	Dimensionalität
(1)	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$	isoliert*	3D
(2)	$[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$	isoliert*	3D
(3)	$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$	isoliert*	3D
(4)	$[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$	3x C-N _{koord.} 1x C-N _{unkoord.}	3D
(5)	$\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$	4x C-N _{koord.}	3D (CaF_2)
(6)	$\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$	4x C-N _{koord.}	3D (CaF_2)
(7)	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	isoliert*	2D
(8)	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ $\cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)$	isoliert*	2D
(9)	$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$	isoliert*	2D
(10)	$\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$	4x C-N _{koord.}	3D
(11)	$\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	4x C-N _{koord.}	3D
(12)	$[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$	isoliert**	1D
(13)	$[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$	isoliert*	2D
(14)	$[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]$	2x C-N _{unkoord.} 2x C-N _{unkoord.}	1D
(15)	$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ $\cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$	isoliert*	1D
(16)	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$	isoliert*	2D
(17)	$[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$	3x C-N _{koord.} 1x C-N _{unkoord.}	3D
(18)	$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$	3x C-N _{koord.} 1x C-N _{unkoord.}	3D
(19)	$[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$	3x C-N _{koord.} 1x C-N _{unkoord.}	3D

* isoliert = keine koordinativen Bindungen zwischen Komplexkation und Anion

** Wasserstoffbrückenbindung vorhanden

A. Experimenteller Teil

A.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Experimente, bei denen die Edukte und Produkte keine Empfindlichkeiten gegenüber Luft und Wasser aufwiesen, wurden unter belüfteten Abzügen durchgeführt. Die Handhabung von feuchtigkeits- und luftempfindlichen Substanzen erfolgte dagegen an einer Vakuumlinie mittels Schlenktechnik (Drehschieberpumpe, Mindestdruck: $3 \cdot 10^{-3}$ mbar) oder in einer Dry-/Glove-Box (Trockenbox der Firma MBraun). Die verwendete Hochvakuumanlage wurde über eine Drehschieberpumpe und einer gekoppelten Öl-Diffusionspumpe angetrieben. Der Mindestdruck betrug hier $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Als Schutzgas diente über Phosphorpentoxid getrocknetes Argon.

Teilweise wurden für Kristallisationsansätze oder Reaktionsdurchführungen erhitzte Sandbäder genutzt. Dafür wurden die Ausgangsstoffe in Borsilikatglasprobengefäße mit Silikondichtung oder in flammenversiegelten, vakuumierten Glasampullen eingebracht und im Sand versenkt. Die Glasampullen (Borosilikatglas 3.3) wurden mithilfe eines Erdgas-Sauerstoff-Brenners hergestellt.

A.2. Lösungsmittel und Chemikalien

Lösungsmittel wurden je nach Reaktionsführung entweder handelsüblich, frisch destilliert oder getrocknet eingesetzt (Tabelle A.1). Die Trocknung der verwendeten Lösemittel erfolgte nach Literaturmethoden.

Tabelle A.1.: Verwendete Lösungsmittel, Angaben zum Hersteller, Reinheit und Trocknungsverfahren.

Lösungsmittel	Hersteller	Reinheit	Trocknungsverfahren
<i>n</i> -Hexan	Laborbestand	k.A.	Destillation über Na oder NaH
Toluol	Sigma-Aldrich	99,8%	azeotrope Destillation bei 85°C
Diethylether	Laborbestand	k.A.	Refluxion über Na und Benzophenon
Dimethyltriglykol	MERCK-Schuckhardt	98,0%	Refluxion über Na und Benzophenon
Monoglyme	MERCK-Schuckhardt	98,0%	Refluxion über Na und Benzophenon
Dichlormethan	Laborbestand	k.A.	Destillation über CaCl ₂ und P ₂ O ₅
Chloroform	Laborbestand	k.A.	Destillation über CaCl ₂ und P ₂ O ₅
Chloroform-d ₁	Deutero	99,8%	Destillation über CaH ₂
Tetrahydrofuran	Sigma Aldrich	> 99,9%	Refluxion über K und Benzophenon
Formamid	Sigma Aldrich	> 99,9%	Destillation über CaO
Dimethylsulfoxid	Grüssing	99,0%	Destillation bei 100°C und 3·10 ⁻³ mbar
Dimethylsulfoxid-d ₆	Deutero	k.A.	Lagerung über 3 Å Molsiebe
Acetonitril	Th. Geyer	min. 99,9%	Destillation über NaH und P ₂ O ₅
Acetonitril-d ₃	Deutero	99,0%	Destillation über CaCl ₂
Pyridin	VWR Chemicals	99,0%	Destillation über CaO
Methanol	MERCK	min. 99,7%	Refluxion über Mg und I ₂
Ethanol	Laborbestand	k.A.	Destillation über Na und Diethylphthalat
Wasser	Laborbestand	k.A.	-
Deuteriumoxid	Sigma-Aldrich	99,9%	-

Verwendete Chemikalien wurden entweder über den Chemikalienhandel, dem institutionellen Chemikalienlager bezogen oder nach publizierten Vorschriften selbständig synthetisiert (Tabellen A.2 und A.3).

Tabelle A.2.: Käuflich erworbene Chemikalien, Angaben zum Hersteller, Reinheit und Aufarbeitungsverfahren.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit	Aufarbeitung
Mg	MERCK-Schuckhardt	> 99,0%	-
Al	MERCK	> 99,0%	-
In	Alfa Aesar	99,9%	-
KOH	Sigma-Aldrich	> 85,0%	-
Ca(OH) ₂	Sigma-Aldrich	99,9%	-
SrCO ₃	Sigma-Aldrich	> 97,0%	-
AgNO ₃	VEB Feinchemie Sebnitz	>99,0%	-
Rb(NO) ₃	Sigma-Aldrich	99,7%	-
Ga ₂ (SO ₄) ₃ · H ₂ O	Sigma-Aldrich	99,9%	-
Ga(ClO ₄) ₃	Laborbestand	k.A.	-
KCN	MERCK	> 96,0%	Trocknung bei 120°C und 3·10 ⁻³ mbar
LiCl	MERCK	> 99,9%	Trocknung bei 120°C und 3·10 ⁻³ mbar
NH ₄ Br	Sigma-Aldrich	99,0+%	-
NH ₃	Th. Geyer	25,0%	-
NH ₃	Sigma-Aldrich	10,0 - 25,0%	-
H[BF ₄]	MERCK	35,0%	-
H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich	99,9%	-
HCl	Th. Geyer	min. 35,0%	-
[18]-Krone-6	MERCK	> 99,0%	Destillation bei 115°C und 3·10 ⁻³ mbar
4,4'-Bipyridin	Sigma-Aldrich	> 99,0%	-
Pyridin	Carl Roth	> 99,5%	Destillation bei 115°C
Et ₃ N	Carl Roth	> 39,5 %	Destillation bei 89°C
ⁿ Pr ₃ N	MERCK	> 98,0%	Destillation bei 156°C
(CH) ₃ SiCN	Sigma-Aldrich	98,0%	Destillation bei 115°C

Tabelle A.3.: Synthetisierte Chemikalien, Angaben zum Syntheseweg und Literaturstelle.

Chemikalie	Syntheseweg	Lit.
K[BF ₄]	$\text{KOH} + \text{H}[\text{BF}_4] \rightarrow \text{K}[\text{BF}_4] + \text{H}_2\text{O}$	[173]
Li[B(CN) ₄]	$\text{K}[\text{BF}_4] + 4 \text{ KCN} + 5 \text{ LiCl} \rightarrow \text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4] + 5 \text{ KCl} + 4 \text{ LiF}$	[60]
ⁿ Pr ₃ NH[B(CN) ₄]	$\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4] + \text{HCl} + (\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N} \rightarrow [(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4] + \text{LiCl}$	[60]
ⁿ Pr ₄ N[B(CN) ₄]	$\text{K}[\text{BF}_4] + [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br} \rightarrow [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{BF}_4] + \text{KBr}$	[61, 78]
K[B(CN) ₄]	$\text{KOH} + [(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4] \rightarrow \text{K}[\text{B}(\text{CN})_4] + (\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	[60, 62]
K[B(CN) ₄]	$4 (\text{CH}_3)_3\text{SiCN} + [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{BF}_4] \rightarrow [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4] + 4 (\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	[61]
Na[B(CN) ₄]	$\text{NaOH} + [(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4] \rightarrow \text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4] + (\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	[60]
H[B(CN) ₄]	$\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4] \rightarrow \text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] *$	[71]
Ag[B(CN) ₄]	$[\text{NH}_4][\text{B}(\text{CN})_4] + \text{AgBr} \rightarrow \text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4] + [\text{NH}_4]\text{Br}$	[62]
Mg(H ₂ O) ₂ [B(CN) ₄] ₂	$\text{Mg} + 2 [\text{H}_3\text{O}][\text{B}(\text{CN})_4] \rightarrow [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 + \text{H}_2$	[78]
Ca(H ₂ O) ₄ [B(CN) ₄] ₂	$[\text{nPr}_3\text{NH}][\text{B}(\text{CN})_4] + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}(\text{CN})_4]_2 + \text{H}_2\text{O}$	[78]
K[Al(OH) ₄]	$2 \text{ KOH} + 2 \text{ Al} + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3 \text{ H}_2$	[174]
Al(OH) ₃	$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{HBF}_4 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{K}[\text{BF}_4] + \text{H}_2\text{O}$	[174]
Ga(OH) ₃	$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{ NH}_3 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ Ga}(\text{OH})_3 + 3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	[174]
In(OH) ₃	$2 \text{ In} + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{In}(\text{OH})_3 + 3 \text{ H}_2$	[174]
(NH ₄) ₂ SO ₄	$2 \text{ NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	[174]
NH ₄ [B(CN) ₄]	$\text{Ag}[\text{B}(\text{CN})_4] + [\text{NH}_4]\text{Br} \rightarrow \text{AgBr} + [\text{NH}_4][\text{B}(\text{CN})_4]$	[60]
Et ₃ NH[B(CN) ₄]	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{H}_3\text{O}[\text{B}(\text{CN})_4] \rightarrow [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$	[175]
H(N(SO ₂ CF ₃) ₂)	$2 \text{ Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{ H}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) + \text{Li}_2\text{SO}_4$	[176]

* Sigma-Aldrich, DOWEX 50 WX 8-400 Ionenaustauscher

A.3. Sicherheitsvorkehrungen

Cyanidverbindungen

Im Umgang mit Cyanidverbindungen wurde zum Schutz mit dem HCN-Detektor „BW Gas Alert Extreme“ der Firma BW Technologies and Honeywell gearbeitet. Cyanide binden sich in der menschlichen Zelle irreversibel an das Eisen(III)-Ion des Häm a₃ Kofaktors in der Cytochrom *c* Oxidase und blockieren damit die Sauerstoffaufnahme. Die Atmungskette in den Mitochondrien würde gestoppt werden und der Organismus einer inneren Erstickung erliegen.

A.4. Analytische Methoden

A.4.1. Einkristallröntgenstrukturanalytik

Geeignete Kristalle aller Verbindungen wurden unter einem Mikroskop mithilfe optischer Polarisationskontrolle ausgewählt und mit entgastem Inertöl (Perfluorpolyether, Fomblin YR-1800 (AlfaAesar)) auf der Spitze einer dünnen Glasfaser fixiert. Die Datenerhebung erfolgte auf den Diffraktometern Apex X8, Apex Kappa II und Apex D8 Quest der Firma Bruker-Nonius. Das Apex X8 und das Apex Kappa II sind mit einem Apex Smart bzw. Kappa II CCD Detektor (Abstand: 40 mm) ausgestattet. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffkühlung bei -100°C und Graphit-monochromatischer $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Röhrenspannung betrug 50 kV, die Stromstärke 30 mA. Auf dem Apex Kappa II Diffraktometer wird die monochromatische $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) von einer Fein-Fokus-Anode erzeugt.

Durch die Ausstattung des Apex D8 Quest Diffraktometers mit einer Mikro-Fokus-Anode, erfolgte hier die Messung bei einer Spannung von 50 kV und einer Stromstärke von 1 mA. Die Messtemperatur betrug auf diesem Diffraktometer -150°C . Bei dem Detektor handelt es sich um einen Metall-Oxid-basierten Photon-Flächendetektor [177].

Die geometrischen Parameter der Elementarzelle wurden aus den von den Detektoren aufgenommenen Positionen der Reflexe von jeweils zwölf Matrixaufnahmen aus drei (Apex X8, Apex Kappa II) bzw. zwei (Apex D8 Quest) reziproken Raumrichtungen bestimmt. Nach vollständiger Aufnahme aller Beugungsbilder, wurden die Reflexe integriert, skaliert und einer Absorptions-, Lorentz- sowie Polarisationskorrektur (SADABS) unterzogen. Über direkte Methoden (SHELXS-97) wurden die Strukturen gelöst und anschließend durch das *fullmatrix least squares* Verfahren (SHELXL-97) verfeinert [178, 179]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome dagegen rechnerisch eingefügt. Die Abbildungen wurden mit dem Programm Diamond 3.2 u. a. in der ORTEP Darstellung (*Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot*) erstellt, wobei die Darstellung der Ellipsoide generell mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit erfolgte [180].

A.4.2. Pulver-Röntgendiffraktometrie

Beugungsbilder polykristalliner Proben wurden mit dem Stadi P-Pulverdiffraktometer von der Firma STOE unter Verwendung Germanium-monochromatisierter $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) und mit Hilfe eines linearen ortempfindlichen Detektors aufgenommen [181]. Luft- und feuchtigkeitsstabile Proben wurden zwischen zwei Acetatgeschichteten,

mit Silikon-basiertem Fett beschmierten Kunststofffolien angehäuft, in einem entsprechenden Flachpräperathalter eingespannt und auf dem Goniometer fixiert. Die Messungen erfolgten in horizontaler Transmissionsgeometrie. Oxidations- und feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden unter Schutzatmosphäre in 0,3 oder 0,5 mm dicken Glaskapillaren (Firma Hilgenberg) eingebracht, mit Picein verschlossen und auf dem Goniometer ausgerichtet. Die Messungen dieser Proben wurden in Debye-Scherrer-Geometrie durchgeführt. Grundsätzlich wurden alle Messungen, wenn nicht anders angegeben, zwischen 5° und 90° (2Θ) bei einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 40 mA durchgeführt. Über das Programm WinXPow, wurden die Röntgen-Pulverdiffraktogrammdaten entnommen. Für die Auswertungen wurden berechnete Pulverdiffraktogramme bekannter Verbindungen zum Vergleich herangezogen. Dazu wurden die Programme FindIt und Match genutzt. Für Rietveld-Verfeinerungen [182] wurde das in Match integrierte Programm FullProf verwendet [183].

A.4.3. Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mit einem Flash EA 112-Analysator von Thermo Quest und einem C/H/N/S-Mikroanalysator TruSpec-932 der Firma Leco durchgeführt. Für alle Verbindungen wurden die Elementaranalysen unter Zugabe von Bleioxid angefertigt, um unerwünschte Nebenprodukte zu unterdrücken.

A.4.4. IR(ATR)-Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme der IR(ATR)-Spektren, zwischen 4000 und 500 cm^{-1} , erfolgten unter Luft bei Raumtemperatur auf einem Nicolet 380 FT-IR Spektrometer mit integrierter Smart Endurance ATR Einheit.

A.4.5. Raman-Spektroskopie

Bei dem verwendeten Aufnahmegerät handelte es sich um ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, welcher mit einem BX40 Mikroskop (Fokus $1\text{ }\mu\text{m}$) und IR-Lasern der Wellenlängen: $\lambda = 785\text{ nm}$ (100 mW, luftgekühlter Diodenlaser); roter Laser ($\lambda = 633\text{ nm}$, 17 mW, HeNe-Laser); grüner Laser ($\lambda = 532\text{ nm}$, 50 mW, frequenzverdoppelter Nd:YAG Laser); blauer Laser ($\lambda = 473\text{ nm}$, 20 mW, Festkörper-Laser) ausgestattet war. Für die Messungen wurden Kristalle aller Verbindungen unter einem Mikroskop mithilfe optischer Polarisationskontrolle ausgewählt.

A.4.6. Kernresonanz-Spektroskopie

Kernresonanzspektren wurden auf 250 (AVANCE 250), 300 (AVANCE 300) und 500 MHz (AVANCE 500) Spektrometern der Firma Bruker aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein negatives Vorzeichen entsprechend einer Hochfeldverschiebung relativ zum Standard, vice versa. Für ^1H und ^{13}C Spektren wurde TMS als interner Standard verwendet. Als externer Standard für die ^{11}B -Messungen wurde $\text{B}(\text{OH})_3$, für ^{31}P NMR-Spektren eine 83 %ige H_3PO_4 -Lösung und ^{19}F NMR CFCl_3 verwendet. Für wasser- und luftempfindliche Proben wurde getrocknetes, deuteriertes Lösungsmittel genutzt. Die Kopplungskonstante J jeder Messung ist im Absolutwert [Hz] angegeben.

A.4.7. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Für die Kationenanalysen wurde das Iris Intrepid XP Radial ICP-OES (Thermo Fisher, Waltham, MA, USA), ausgestattet mit einem konzentrischen Modellvernebler und einer Cyclo-Kammer, verwendet. Die Plasmaleistung betrug 1251 W, der Zerstäubergasstrom 0,65 l/min, der Hilfsgasstrom 0,5 l/min, die Probenflussrate 1,85 ml/min, die Integrationszeit 30/20 s (UV/Vis). Das Injektionsrohr aus Quarz hatte einen Durchmesser von 2 mm.

A.4.8. Dynamische Differenzkalometrie

Die thermische Analyse wurden mit dem Toledo 823e der Firma Mettler durchgeführt. Die Daten wurden mit der Software Stare derselbigen Firma ausgewertet. Für die Messungen wurden zwischen 10 - 20 mg aller untersuchten Salze in ein 100 μl Aluminium-Tiegel abgewogen, verschlossen und auf die Messzelle neben der Referenzprobe positioniert. Die Scanrate, wenn nicht anders angegeben, betrug 5 K/Min. Gemessen wurde unter Argonatmosphäre und wenn nötig unter Stickstoffkühlung.

A.4.9. Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analysen wurden mit dem Mettler Toledo 823e- aufgenommen. Dafür wurden zwischen 10 - 20 mg gut zermörserte Probe mithilfe einer Präzisionswaage (0,1 mg Ungenauigkeit) in einen Korund-Tiegel ($V = 100 \mu\text{l}$) abgewogen und neben

einem Referenztiegel derselbigen Art auf der Waage des Mettler Toledo 823e positioniert. Gemessen wurde unter Argonatmosphäre, um unerwünschte Oxidationen zu vermeiden.

A.4.10. Löslichkeiten

Zur Ermittlung der Löslichkeiten wurden von allen Proben gesättigte Lösungen im jeweiligen Lösungsmitteln angefertigt und davon jeweils 1 ml in einen ausgewogenen Messkolben getropft. Die Lösungen wurden über mehrere Tage hinweg langsam bei Raumtemperatur eingedampft. Die Messkolben wurden nach vollständiger Verdampfung des Lösungsmittels erneut abgewogen und die Löslichkeit qualitativ bestimmt.

A.4.11. Dichte-Funktional-Theorie-Rechnungen

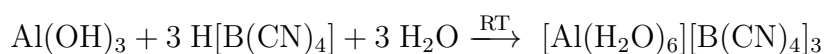
Für die DFT-Rechnungen wurden das Gaußschen 09-Paket eingesetzt. Bei der Optimierung der Gleichgewichtsstrukturen der neutralen und der Radikalkationen wurden die B3LYP-Funktion und der 6-31G* -Basissatz verwendet [184].

A.4.12. Hohlraumvoluminaberechnungen

Hohlraumvoluminaberechnungen in Kristallstrukturen wurden mit Hilfe der Programme PLATON und Oscale durchgeführt [129, 185]. Mit Oscale wurden die Positionen der Leerstellen in den Strukturen bestimmt. Mit der SOLV-Option in PLATON wurde das für Lösungsmittel zugängliche Volumen berechnet. Die Voluminaberechnung der Leerstellen erfolgte unter der Berücksichtigung des kürzesten Abstandes (1,2 Å) zu den nächsten Atomen und folgender Van-der-Waals-Radien C = 1,70 Å, B = 1,63 Å, N = 1,55 Å, Ca = 1,79 Å und Sr = 1,92 Å.

A.5. Synthesen

A.5.1. Hexa-aqua-aluminium-tri-tetracyanidoborat (1)



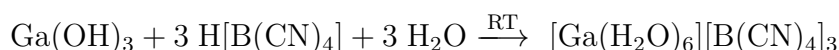
Für die Umsetzung wurden 65 mg frisch ausgefälltes Al(OH)_3 (0,83 mmol) in einen 50 ml Rundkolben eingewogen. Langsam wurden 0,99 ml (2,49 mmol) der wässrigen 0,25 M Tetracyanidoboronsäure ($\text{H[B(CN)}_4]$) dazugetropft. Die zu Beginn saure Reaktionslösung wurde unter ständiger pH-Wert Kontrolle bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde erreichte die Lösung einen pH Wert von 7. Nichtgelöstes Material wurde daraufhin mithilfe eines quantitativen Faltenfilters von der klaren Lösung abgetrennt. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur entstanden nach sieben Tagen farblose Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Al(H}_2\text{O)}_6][\text{B(CN)}_4]_3$. Die Ausbeute der Säure-Base-Reaktion betrug mit 363 mg 91% (0,76 mmol).

C/H/N-Analyse für $[\text{Al(H}_2\text{O)}_6][\text{B(CN)}_4]_3$ (479,72 g·mol⁻¹): C, 30,04%; N, 35,04%; H, 2,52%; ermittelt: C, 29,97%; N, 34,55%; H, 2,57%. **¹H NMR** (300 MHz, D₂O, ppm): $\delta = 4,62$ (s, 1H, D₂O). **¹³C NMR** (300 MHz, D₂O, ppm): $\delta = 121,34$; 122,30; 123,25; 124,21 (q, C-N, ⁴J = 144,43 Hz). **¹¹B NMR** (96 MHz, D₂O, ppm): $\delta = -38,22$ (s). **IR** (ATR, 25 C°, cm⁻¹): $\nu = 530,35$ (s); 584,35 (w); 655,71 (m); 887,14 (s); 935,35 (s); 952,71 (w); 970,07 (s); 983,57 (w); 1193,78 (m); 1429,06 (w); 1648,92 (m); 2495,56 (w); 3033,63 (s,b); 3145,48 (s,b). **Raman** (460 mW, 32 scans, 25 C°, cm⁻¹): $\nu = 156,74$ (s); 171,87 (s); 306,10 (m); 336,42 (m); 489,62 (s); 519,88 (m); 536,91 (w); 934,09 (w); 941,66 (m); 951,12 (w); 971,92 (w); 2197,53 (w); 2205,09 (w); 2246,70 (m); 2256,16 (m); 3171,58 (s,b).

A.5.2. Hexa-aqua-gallium-tri-tetracyanidoborat (2)

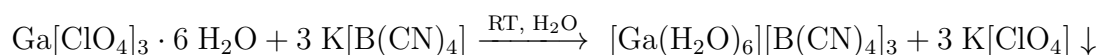
Die Synthese von $[\text{Ga(H}_2\text{O)}_6][\text{B(CN)}_4]_3$ kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen.

Protokoll A:



Zu 100 mg frisch synthetisiertem $\text{Ga}(\text{OH})_3$ (0,83 mmol) wurden 0,99 ml (2,48 mmol) der wässrigen 0,25 M Tetracyanidoboronsäure gegeben. Zu Beginn war die Lösung stark sauer. Nach 60 Minuten rühren bei Raumtemperatur, wurde der pH Wert 7 erreicht. Nicht gelöstes Material wurde anschließend mit einem harten Filterpapier abfiltriert. Farblose Kristalle wurden nach sechs Tagen durch langsames Verdampfen aus dem Lösungsmittel Wasser erhalten. Die Ausbeute des $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -Salzes betrug 93% (403 mg, 0,77 mmol). Für Analysen siehe Protokoll B.

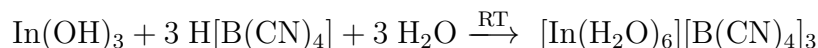
Protokoll B:



Hexa-aqua-gallium-tri-tetracyanidoborat kann ebenfalls über eine Metathesereaktion zwischen $\text{Ga}[\text{ClO}_4]_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ im Lösungsmittel Wasser bei Raumtemperatur synthetisiert werden. Die Triebkraft der Reaktion liegt in der viel geringeren Löslichkeit von KClO_4 (2,0 g/100 ml) gegenüber des Salzes $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ (4,0 g/100 ml) in Wasser. In einem 50 ml Rundkolben wurden dafür 0,92 g des $\text{Ga}[\text{ClO}_4]_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Salzes (2,49 mmol) in 100 ml Wasser vorgelegt. 1,15 g $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (7,49 mmol) wurden unter Rühren zur Lösung dazugegeben. Nach zwei Stunden wurde das ausgefallene $\text{K}[\text{ClO}_4]$ -Salz von der farblosen Lösung abfiltriert und das neue Tetracyanidoboratsalz mehrmals in Acetonitril umkristallisiert. Die Ausbeute betrug mit 1,02 g 78% (1,95 mmol). Für die Röntgenstrukturanalytik geeignete Kristalle konnten durch langsames Eindampfen aus Wasser gezüchtet werden.

C/H/N-Analyse für $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ (522,45 g·mol⁻¹): C, 27,59%; N, 32,17%; H, 2,32%; ermittelt: C, 27,35%; N, 31,98%; H, 2,45%. **¹H NMR** (300 MHz, D₂O, ppm): $\delta = 5,26$ (s, 1H, D₂O). **¹³C NMR** (300 MHz, D₂O, ppm): $\delta = 121,68$; 122,63; 123,59; 124,55 (q, C-N, ⁴J = 144.43 Hz). **¹¹B NMR** (96 MHz, D₂O, ppm): $\delta = -38,15$ (s). **IR** (ATR, 25 C°, cm⁻¹): $\nu = 536,14$ (w); 630,64 (w); 896,78 (w); 933,42 (m); 968,14 (w); 1621,92 (s); 2476,27 (w); 3008,56 (s,b); 3120,41 (s,b). **Raman** (460 mW, 32 scans, 25 C°, cm⁻¹): $\nu = 120,71$ (m); 153,19 (m); 170,39 (m); 603,86 (w); 519,15 (w); 531,57 (w); 745,60 (w); 805,79 (m); 934,78 (m); 941,47 (m); 949,12 (m); 2233,30 (s); 2245,72 (s); 2254,32 (s); 3262,63 (b).

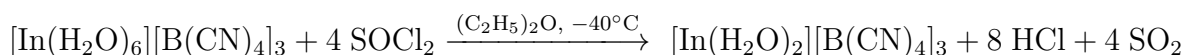
A.5.3. Hexa-aqua-indium-tri-tetracyanidoborat (3)



In einem 100 ml umfassenden Zweihalsrundkolben mit Rührfisch wurden 952,90 mg Indium (8,29 mmol) eingewogen und mit 100 ml Wasser versetzt. Die Suspension wurde unter Rückfluss auf 100°C erhitzt. Nach 20 Minuten war eine weiße, viskose Substanz - $\text{In}(\text{OH})_3$ - im Rundkolben erkennbar. Nach langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur wurden vorsichtig 10 ml der wässrigen 0,25 M $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ -Lösung (24,89 mmol) in den Zweihalsrundkolben getropft. Die Lösung war zunächst stark sauer ($\text{pH} = 2$). Nach circa zwei Stunde Rühren wurde ein pH Wert von 7 gemessen und die Reaktion damit als beendet angesehen. Das überschüssige Indium sowie Indiumhydroxid wurden mithilfe eines harten Filters abfiltriert. Durch langsames Eindampfen der Lösung konnten nach sieben Tagen geeignete Kristalle für Analysen entnommen werden. Die Ausbeute des $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -Salzes betrug, bezogen auf die eingewogene Menge des Indiums, mit 4,61 g 98% (8,13 mmol).

C/H/N-Analyse für $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ (567,55 g·mol⁻¹): C, 25,40%; N, 29,62%; H, 2,13%; ermittelt: C, 24,16%; N, 29,59%; H, 2,31%. **¹H NMR** (300 MHz, D₂O, ppm): $\delta = 4,71$ (s, 1H, D₂O). **¹³C NMR** (300 MHz, D₂O, ppm): $\delta = 121,50$; 122,47; 123,42; 124,38 (q, C-N, ⁴J = 144,43 Hz). **¹¹B NMR** (96 MHz, D₂O, ppm): $\delta = -37,73$ (s). **IR** (ATR, 25 C°, cm⁻¹): $\nu = 611,35$ (s); 848,57 (s); 931,5 (s); 975,85 (w); 1079,99 (m); 1164,58 (w); 1241,99 (w); 1423,28 (w); 2258,35 (w); 2323,92 (w); 2335,49 (w); 2356,70 (m); 3039,41 (s,b). **Raman** (460 mW, 32 scans, 25 C°, cm⁻¹): $\nu = 116,18$ (s); 168,52 (s); 247,51 (m); 335,51 (w); 459,74 (w); 507,32 (m); 519,69 (m); 532,06 (m); 671,96 (w); 846,96 (w); 930,82 (m); 942,24 (m); 948,9 (m); 2202,27 (w); 2222,25 (s); 2246,05 (s); 2252,71 (w); 2530,60 (b); 2811,35 (b).

A.5.4. Di-aqua-indium-tri-tetracyanidoborat (4)



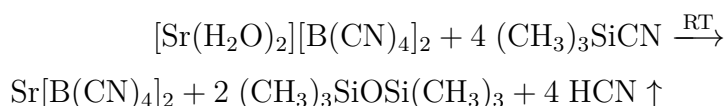
Ein für die Einkristallstrukturanalyse geeigneter $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -Kristall wurde durch ein Diffusionsansatz in der Dry-Box aus (C₂H₅)₂O/SOCl₂ erhalten. Dafür wurden

in der Dry-Box 125 mg des reinen $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -Feststoffes in ein Glasröhrchen mit Öffnung eingebracht und in trockenem Diäthylether (3 ml) gelöst. Daraufhin wurde 0,095 ml Thionylchlorid (stöchiometrisch für sechs Wassermoleküle) mit Hilfe einer Eppendorfpipette (Deutschland, Eppendorf) in den äußeren Teil des umschließenden Vial-Gefäßes getropft, das Vial-Gefäß verschlossen und für zwei Monate im Kühlschrank bei -40°C gelagert. Es konnte ein $0,09 \times 0,04 \times 0,02$ mm großer, farbloser Kristall durch Entnahme aus dem Glasröhrchen unter Argonatmosphäre und Stickstoffkühlung isoliert und am Einkristallröntgenstrukturanalysegerät vermessen werden.

A.5.5. Strontium-di-tetracyanidoborat (5)

Die Synthese des wasserfreien $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ Salzes kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen.

Protokoll A:



0,50 mg ($1,14 \cdot 10^{-3}$ mmol) des $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ Salzes wurden in einem ausgeheiztem und mit Inertgas befüllten 25 ml Schlenkkolben eingewogen und mit 1,12 g (0,01 mmol, 2-facher Überschuss) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ versetzt. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ diente sowohl als Lösungsmittel als auch als Trocknungsmittel. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach vier Wochen bildeten sich farblose, würfelförmige $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Einkristalle. Zur vollständigen Isolierung des Reaktionsproduktes wurden überschüssiges $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ sowie alle Nebenprodukte unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei Raumtemperatur entfernt. Die Ausbeute betrug 100%.

C/H/N-Analyse für $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($317,381 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C, 30,28%; N, 35,31%; H, 0,00%; ermittelt: C, 30,18%; N, 35,25%; H, 0,09%. **^1H NMR** (300 MHz, CD_3CN , ppm): $\delta = 0,02$ (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$); 0,28 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$); 1,90 (quint, 3H, CD_3CN); 4,37 (s, 1H, HCN). **^{13}C NMR** (300 MHz, CD_3CN , ppm): $\delta = -3,27$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$); -1,28 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$); 1,39; 166,44 (m, CD_3CN); 120,41; 121,35; 122,29; 123,22 (q, C-N, $^4J = 144,43 \text{ Hz}$); 126,44 (s, HCN); 127,12 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$). **^{11}B NMR** (96 MHz, CD_3CN , ppm): $\delta = -38,61$ (s). **^{29}Si NMR** (300 MHz, INEPT, CD_3CN , ppm): $\delta = -10,48$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$); 7,72 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$). **IR** (ATR, 25°C , cm^{-1}): $\nu = 796,50$ (vs);

858,21 (m); 873,64 (m); 943,07 (s); 1016,35 (vs); 1241,99 (m); 1440,64 (m); 1654,71 (vw); 2172 - 2248 (vw, 4x); 2279,56 (vw); 2962,27 (w). **Raman** (460 mW, 32 scans, 25 C°, cm⁻¹): ν = 130,45 (m); 166,62 (m); 197,07 (s); 307,47 (w); 336,02 (w); 377,89 (vw); 519,69 (m); 635,80 (w); 746,19 (w); 806,15 (w); 855,64 (w); 951,76 (w); 1007,91 (vw); 1115,45 (w); 1302,93 (w); 1454,25 (w); 1478,05 (w); 1712,15 (m); 2177,53 (w); 2250,81 (vs, Schulter); 2274,60 (w); 2871,30 (w); 2896,05 (w); 2911,27 (w); 2936,02 (w); 2946,49 (m); 2973,13 (w).

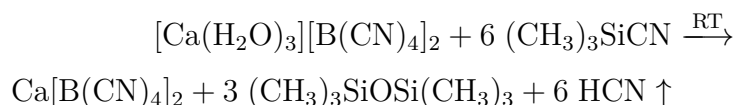
Protokoll B:

Für größere Mengen bietet sich die azeotrope Destillation mit Pyridin bei 92,6°C an. Dafür wurden 6,00 g [Sr(H₂O)₂][B(CN)₄]₂ in einem 250 ml Schlenkkolben eingewogen, mit 100 ml Pyridin überschichtet und für acht Stunden bei 92,6°C destilliert. Nach dem Abkühlen, wurde das Produkt, um es vom überschüssigen Pyridin zu säubern unter Schlenkbedingungen mit getrocknetem Diethylether gewaschen. Nach einem Tag unter Vakuum (3·10⁻³ mbar) bei Raumtemperatur konnte das wasserfreie Sr[B(CN)₄]₂-Salz nachgewiesen werden. Die Ausbeute betrug 95%.

Farblose, kubische Einkristalle wurden über einen verlangsamen Verdampfungsansatz erhalten. Dafür wurden 0,50 mg [Sr(H₂O)₂][B(CN)₄]₂ in ein 3,50 ml Glasprobengefäß mit Schraubverschlussdeckel eingewogen, mit 1,70 ml Pyridin versetzt und für zwei Wochen in einem auf 90°C erhitzten Sandbad versenkt.

C/H/N-Analyse für Sr[B(CN)₄]₂ (317,381 g·mol⁻¹): C, 30,28%; N, 35,31%; H, 0,00%; ermittelt: C, 31,25%; N, 36,01%; H, 0,25%. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃O, ppm): δ = 2,34 (t, 1H, H-C_{para}, $J^{H,C}$ = 38,89 Hz); 7,21 (s, CDCl₃O); 7,61 (t, 1H, H-C_{meta}, $J^{H,C}$ = 33,29 Hz); 8,53 (t, 1H, H-C_{ortho}, $J^{H,C}$ = 30,18 Hz). **¹³C NMR** (300 MHz, CDCl₃O, ppm): δ = 77,24 (t, CDCl₃O); 120,42; 121,33; 122,28; 123,23 (q, C-N, 4J = 144,43 Hz), 123,75 (s, H-C_{para}); 136,01 (s, H-C_{meta}); 149,74 (s, H-C_{ortho}). **¹¹B NMR** (96 MHz, CDCl₃O, ppm): δ = -38,61 (s, 1B). **IR** (ATR, 25 C°, cm⁻¹): ν = 648,00 (m); 680,78,21 (m); 700,07 (m); 744,42 (m); 808,07 (w); 856,28 (w); 945,00 (m); 979,71 (vs); 1120,49 (vs); 1303,71 (m); 1483,06 (w); 2175 - 2209 (vw, 4x); 2250,70 (vw); 2281,49 (vw). **Raman** (460 mW, 32 scans, 25 C°, cm⁻¹): ν = 113,32 (vw); 184,70 (m); 307,47 (vw); 334,11 (vw); 520,64 (w); 601,54 (vw); 651,02 (vw); 744,29 (vw); 805,20 (vw); 946,05 (vw); 977,45 (vw); 988,87 (s); 998,39 (vw); 1028,84 (m); 1066,91 (vw); 1215,54 (vw); 1563,69 (vw); 1577,01 (vw); 2178,36 (w); 2203,54 (w); 2253,66 (vs); 2955,05 (vw); 3063,54 (w); 3148,24 (vw).

A.5.6. Calcium-di-tetracyanidoborat (6)



0,90 mg (2,78 mmol) des $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Salzes wurden in einem ausgeheiztem und mit Inertgas (Ar) befüllten 25 ml Schlenkkolben eingewogen und mit 3,31 g (33,34 mmol; 2facher Überschuss) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ versetzt. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ diente sowohl als Lösungsmittel als auch als chemisches Trocknungsmittel. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für vier Wochen stehen gelassen. Die Farbe der Lösung änderte sich dabei langsam ins Gelbliche. Am Glasrand entwickelten sich neben einem gelblichen, amorphen Feststoff einige farblose, würfelförmige Kristalle. Die Kristalle wurden unter Stickstoffkühlung und Argonatmosphäre röntgenkristallografisch untersucht und ergaben die Verbindung $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Daraufhin wurden die leicht flüchtigen Reaktionsprodukte und das überschüssige $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ im Vakuum entfernt und der Schlenkkolben mit dem ganz leicht gelblichen Feststoff in die Glovebox eingeschleust. Die Ausbeute betrug formal 100%. Allerdings erwiesen sich die erstandenen Salz als instabil gegenüber der Lösungsmittelatmosphäre (es färbte sich während des Mörserns intensiver gelb) und zeigte keine Reflexe in der Pulverdiffraktometrie.

C/H/N-Analyse für $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($269,84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 35,61%; N, 41,53%; H, 0,00%; ermittelt: C, 35,51%; N, 41,44%; H, 0,15%. **^{13}C NMR** (300 MHz, CD_3CN , ppm): $\delta = 120,40; 121,33; 122,27; 123,21$ (q, C-N, $^4J = 144 \text{ Hz}$). **^{11}B NMR** (96 MHz, CD_3CN , ppm): $\delta = -38,60$ (s). **IR** (ATR, 25°C , cm^{-1}): $\nu = 855,32$ (w); $937,76$ (vs); $973,44$ (m); $1235,73$ (w); $1311,90$ (w); $1438,70$ (w); $1612,76$ (m); $2205,79$ (w); $2224,11$ (w); $2257,86$ (w); $3509,50$ (w); $3564,46$ (m).

A.5.7. Magnesium-di-tetracyanidoborat

In einem ausgeheiztem und mit Argon gefüllten 25 ml Schlenkkolben wurden 1,00 g (3,44 mmol) des wasserhaltigen $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Salzes eingewogen und mit 2,74 g (27,40 mmol; 2facher Überschuss) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ versetzt. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ diente sowohl als Lösungsmittel als auch als chemisches Trocknungsmittel. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für mehrere Tage stehen gelassen. Die Lösung blieb farblos. Es bildeten sich keine Kristalle. Daraufhin wurden die leicht flüchtigen Reaktionsprodukte und

das überschüssige $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ im Vakuum entfernt und der Feststoff in die Dry-Box eingeschleust. Kristallansätze wurden in trockenem Acetonitril, Formamid, THF und Diethylether angefertigt. Nach drei Wochen wurde in allen Vial-Gefäßen ein amorpher, weißer Feststoff erhalten, welcher IR(ATR)-spektroskopisch untersucht wurde.

IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): $\nu = 634,49$ (w); 661,49 (w); 700,06 (w); 792,63 (s); 848,56 (m); 944,99 (m); 1014,42 (s); 1083,85 (m); 1257,42 (s); 1413,63 (w); 1646,99 (w); 225,56 (w); 2273,77 (w); 2904,41 (w); 2962,27 (s); 3419,34 (vw); 3697,05 (vw).

A.5.8. Tetra-aqua-di-pyridin-magnesium-di-tetracyanidoborat · H_2O (7)

Für Einkristallzüchtungen wurden 0,5 g $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ in ein 3,5 ml großes Glasprobengefäß mit Schraubverschluss eingewogen und mit 3 ml frisch destilliertem Pyridin überschichtet. Der Schraubverschluss wurde nur so fest zugeschraubt, dass es sich um ein geschlossenes System handelte. Daraufhin wurde das Gefäß für zwei Tage in einem 90°C heißem Sandbad versenkt. Aus der Lösung konnten farblose Kristalle der Summenformel $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entnommen werden. Die Ausbeute betrug bezogen auf das eingewogene Di-aqua-magnesium-di-tetracyanidoborat-Salz 100%.

Für größere Mengen bietet sich eine in situ azeotrope Destillation des wasserhaltigen Ausgangsstoffes in Pyridin an. Dafür wurden 5 g in einem 50 ml Rundkolben eingewogen und mit 35 ml Pyridin überschichtet. Die Wasser/Pyridin-Lösung siedete bei 92,6°C. Nach sieben Stunden Destillation blieb ein leicht bräunlicher Feststoff im Rundkolben übrig. Unter Schlenkbedingungen wurde überschüssiges Pyridin durch Waschen mit trockenem Diethylether entfernt. Nach weiteren 24 Stunden trocknen unter Vakuum bei Raumtemperatur entstand das leicht gelbliche $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Salz. Die Ausbeute betrug 100%.

C/H/N-Analyse für $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (502,34 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C, 43,04%; N, 27,88%; H, 4,01%; ermittelt: C, 44,01%; N, 28,02%; H, 4,04%. **^1H NMR** (300 MHz, CDCl_3O , ppm): $\delta = 4,07$ (s, 1H, H- C_{para}); 6,49 (t, 1H, H- C_{meta} , $J^{H,C} = 14,36$ Hz); 6,86 (t, 1H, $^4J = 16,34$ Hz, H- C_{ortho}); 7,91 (s, CDCl_3O). **^{13}C NMR** (300 MHz, CDCl_3O , ppm): $\delta = 77,79$ (t, CDCl_3O); 120,40; 121,30; 122,27; 123,21 (q, C-N, $J = 144,46$ Hz); 123,01 (s, H- C_{para}); 135,1, (s, H- C_{meta}); 149,16 (s, H- C_{ortho}). **^{11}B NMR** (96 MHz, CDCl_3O , ppm): $\delta = -38,61$ (s, 1B). **IR** (ATR, 25 °C, cm^{-1}): $\nu = 530,35$ (vs); 621,00 (s); 680,78 (s); 700,07

(vs); 754,07 (m); 769,50 (m); 865,92 (w); 939,21 (s); 964,28 (m); 975,85 (m); 1006,71 (m); 1041,42 (w); 1070,35 (w); 1132,07 (w); 1151,35 (w); 1220,78 (w); 1259,35 (w); 1442,56 (m); 1465,71 (m); 1481,14 (w); 1492,71 (w); 1575,64 (w); 1594,92 (w); 1633,49 (w); 1672,06 (w); 1691,35 (w); 2202,42 (vw); 2213,99 (vw); 2273,77 (w); 2337,77 (w); 2360,56 (w); 3382,70 (m); 3697,05 (w). **Raman** (460 mW, 32 scans, 25 C°, cm⁻¹): ν = 130,45 (vw); 178,99 (w); 208,49 (w); 307,47 (s); 333,16 (m); 536,82 (w); 634,85 (vw); 745,24 (s); 805,20 (vs); 1007,91 (w); 1041,22 (vw); 1240,12 (w); 1307,69 (m); 2240,34 (vw); 3061,64 (vw); 3076,87 (vw).

A.5.9. Penta-aqua-(4,4'-bipyridin)-magnesium-di-tetracyanidoborat · 2 H₂O · 2 (4,4'-bipyridin) (8)

Für den Umsatz wurden 0,50 g des [Mg(H₂O)₂][B(CN)₄]₂-Salzes und 0,81 g 4,4'-Bipyridin in ein 200 ml großes Glasprobengefäß mit Schraubdeckel abgewogen und in 150 ml Wasser gelöst. Nach 14 Tagen im 70°C heißem Sandbad, betrug das Volumen nur noch 5 ml. Das ausgefallene, überschüssige 4,4'-Bipyridin wurde zu diesem Zeitpunkt mithilfe eines harten Filters abfiltriert und die gesättigte Filtratlösung in ein 10 ml Probengefäß überführt und verschlossen. Durch langsames Eindampfen der Lösung bei Raumtemperatur konnten nach zwei Wochen Kristalle der Summenformel [Mg(H₂O)₅(C₁₀H₁₀N₂)] [B(CN)₄]₂ · 2 H₂O · 2 (C₁₀H₁₀N₂) entnommen werden.

C/H/N-Analyse für [Mg(H₂O)₅(C₁₀H₁₀N₂)] [B(CN)₄]₂ · 2 H₂O · 2 (C₁₀H₁₀N₂) (854,77 g·mol⁻¹): C, 53,39%; N, 22,94%; H, 5,18%; ermittelt: C, 53,01%; N, 22,48%; H, 5,15%. **¹H NMR** (300 MHz, D₂O, ppm): δ = 4,70 (s, 1H, D₂O); 7,75 (q, 1H, H-C_{meta}, $J^{H,C}$ = 7,22 Hz); 8,60 (q, 1H, H-C_{ortho}, $J^{H,C}$ = 6,28 Hz). **¹³C NMR** (300 MHz, D₂O, ppm): δ = 121,18; 122,15; 123,82; 124,81 (q, C-N, 4J = 199,17,55 Hz); 126,73 (s, H-C_{meta}); 149,44 (s, H-C_{ortho}). **¹¹B NMR** (96 MHz, D₂O, ppm): δ = -38,29 (s). **IR** (ATR, 25 C°, cm⁻¹): ν = 592,07 (m); 694,28 (m); 729,00 (m); 788,78 (s); 796,50 (s); 1064,57 (vs); 1160,99 (m); 1423,28 (vw); 1448,35 (vw); 1490,78 (vw); 1508,14 (vw); 1600,71 (vw); 1990,28 (vw); 2042,35 (vw); 2206,27 (vw); 2215,92 (vw); 2231,35 (vw); 2248,70 (vw); 2277,63 (vw); 2302,70 (vw); 2343,20 (vw); 2634,77 (w); 3305,56 (w); 3405,84 (w). **Raman** (460 mW, 32 scans, 25 C°, cm⁻¹): ν = 100,95 (s); 140,92 (w); 334,11 (vw); 393,12 (vw); 489,24 (vw); 518,74 (vw); 570,13 (vw); 657,69 (w); 764,28 (m); 869,91 (vw); 998,39 (vw); 1015,52 (s); 1043,12 (vw); 1082,14 (w); 1094,51 (vw); 1222,04 (w); 1240,12 (w); 1296,27 (vs);

1423,79 (w); 1511,35 (w); 1516,11 (w); 1594,14 (w); 1608,42 (m); 1620,79 (w); 1633,16 (w); 2216,54 (m); 2222,25 (m); 2228,92 (m); 2972,18 (m); 2985,51 (m); 3024,52 (m); 3079,72 (s).

A.5.10. Umsetzung von Tri-aqua-calcium-di-tetracyanidoborat mit Pyridin

0,25 g $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ wurden in ein 3,5 ml großes Glasprobengefäß mit einem Schraubverschluss eingewogen und mit 3 ml frisch destilliertem Pyridin überschichtet. Das Probengefäß wurde für zwei Tage in einem 90°C heißem Sandbad versenkt. Aus der Lösung konnten leicht gelblich gefärbte Einkristalle entnommen werden.

Für größere Mengen wurde eine azeotrope Destillation durchgeführt. Dazu wurden 5 g in einem 50 ml Rundkolben eingewogen und mit 50 ml Pyridin überschichtet. Die Wasser/Pyridin-Lösung siedete bei 92,6°C. Nach sieben Stunden Destillation wurde überschüssiges Pyridin unter Schlenkbedingungen durch Waschen mit trockenem Diethylether entfernt. Nach weiteren 24 Stunden Trocknen unter Vakuum bei Raumtemperatur wurden in der Dry-Box Kristallansätze in trockenem Acetonitril, Formamid, THF und Diethylether angesetzt jedoch keine kristallines Material erhalten. Spektroskopische Analysen dienten der Charakterisierung des Reaktionsproduktes.

C/H/N-Analyse für $[\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_x(\text{H}_2\text{O})_y][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$: ermittelt: C, 44,01%; N, 28,02%; H, 4,04%. **¹H NMR** (250 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ = 2,49 (quint, DMSO-d₆O); 5,26 (s, 2H, H₂O); 8,06 (s, H-C_{para}, $J^{H,C}$ = 31,56 Hz); 8,59 (t, 1H, H-C_{meta}, $J^{H,C}$ = 17,02 Hz); 8,89 (t, 1H, J = 12,06 Hz, H-C_{ortho}). **¹³C NMR** (250 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ = 39,30 (m, DMSO-d₆); 120,00; 121,10; 122,10; 123,30 (q, C-N, 4J = 144,00 Hz); 123,30 (s, H-C_{para}); 141,40 (s, H-C_{meta}); 146,30 (s, H-C_{ortho}). **¹¹B NMR** (80 MHz, DMSO-d₆O, ppm): δ = -38,60 (s). **IR** (ATR, 25 °C, cm⁻¹): ν = 538,07 (m); 669,21 (vw); 838,92 (w); 856,28 (w); 939,21 (vs); 952,71 (m); 973,92 (m); 1006,71 (w); 1612,28 (m); 1639,28 (vw); 1949,78 (vw); 2003,78 (vw); 2019,20 (vw); 2030,78 (vw); 2159,99 (vw); 2177,35 (vw); 2194,70 (vw); 2244,85 (vw); 2264,13 (vw); 2337,42 (vw); 3230,34 (vw); 3305,56 (w); 3506,13 (w); 3563,98 (w).

A.5.11. Tetra-aqua-di-(4,4'-bipyridin)-calcium-di-tetracyanidoborat · (4,4'-bipyridin) (9)

Die Synthese der Verbindung $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ erfolgte analog zur Verbindung $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)$ unter Verwendung von 0,50 g $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$, 1,00 g 4,4'-Bipyridin und 250 ml Wasser.

C/H/N-Analyse für $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ ($810,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 56,32%; N, 24,20%; H, 3,98%; ermittelt: C, 56,15%; N, 24,01%; H, 3,89%. **^1H NMR** (300 MHz, D_2O , ppm): $\delta = 4,71$ (s, 1H, D_2O); 7,73 (q, 1H, H-C_{meta} , $J^{\text{H,C}} = 7,20 \text{ Hz}$); 8,58 (q, 1H, $\text{H-C}_{\text{ortho}}$, $J^{\text{H,C}} = 6,24 \text{ Hz}$). **^{13}C NMR** (300 MHz, D_2O , ppm): $\delta = 26,70$ (s, H-C_{meta}); 149,41 (s, $\text{H-C}_{\text{ortho}}$); 121,50; 122,47; 123,42; 124,38 (q, C-N, $^4J = 144,43 \text{ Hz}$). **^{11}B NMR** (96 MHz, D_2O , ppm): $\delta = -38,15$ (s). **IR** (ATR, 25°C , cm^{-1}): $\nu = 621,00$ (m); 715,50 (m); 744,42 (m); 804,21 (m); 875,57 (w); 892,92 (w); 937,28 (m); 981,64 (s); 1064,57 (m); 1122,42 (s); 1182,21 (s); 1230,42 (vs); 1305,64 (m); 1409,78 (vw); 1537,06 (w); 1598,87 (w); 1693,28 (vw); 2167,70 (vw); 2223,63 (vw); 2339,35 (vw); 2356,70 (vw); 3054,84 (w); 3459,84 (vw); 3560,13 (vw). **Raman** (460 mW, 32 scans, 25°C , cm^{-1}): $\nu = 82,16$ (s); 138,59 (w); 212,58 (vw); 249,57 (vw); 306,04 (vw); 323,56 (vw); 481,27 (vw); 521,18 (vw); 569,86 (vw); 655,53 (w); 744,12 (vw); 764,56 (w); 803,50 (vw); 853,15 (vw); 936,88 (vw); 1012,81 (vs); 1079,01 (w); 1220,17 (w); 1240,62 (w); 1290,26 (vs); 1338,94 (vw); 1423,64 (vw); 1515,15 (w); 1603,74 (m); 1626,13 (w); 2220,95 (m); 2242,37 (vw); 2254,05 (w); 2446,81 (vw); 2575,31 (vw); 3026,05 (w); 3052,34 (w); 3078,62 (w).

A.5.12. Calcium-tetracyanidoborat-bis(trifluoromethylsulfonyl)amid · H_2O (10)

Zunächst wurden 3,00 g $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ in 30 ml Pyridin für sieben Stunden destilliert. Das azeotrope Gemisch siedete bei $92,6^\circ\text{C}$. Das Produkt wurde anschließend unter Argongegenstrom in einen 50 ml Schlenkolben überführt, für drei Stunden unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet und in die Dry-Box eingeschleust. In der Dry-Box wurden 5,00 mg des Salzes in einem Glasprobengefäß mit Schraubdeckel abgewogen. Parallel wurden in einem Becherglas 4,84 mg der Bis(trifluoromethylsulfonyl)amidsäure in trockenem Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde anschließend vorsichtig in das Glasprobengefäß dazugetropft. Nach drei Tage konnten farblose Kristalle der Summenformel $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie das Nebenprodukt $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ aus der

Lösung entnommen werden.

C/H/N-Analyse für $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($453,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 15,90%; N, 15,45%; H, 0,45%; ermittelt: C, 16,80%; N, 16,01%; H, 1,05%. **^1H NMR** (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): $\delta = 2,07$ (quint, 3H, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$); 2,49 (quint, 3H, DMSO- d_6O); 3,33 (t, 2H, H_2O); 6,96 (s, H- C_{para} , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); 7,13 (s, 1H, H- C_{meta} , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); 7,30 (s, 1H, H- C_{ortho} , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). **^{13}C NMR** (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): $\delta = 24,36$; 117,31 (s, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$); 39,47 (m, DMSO- d_6); 121,57 (q, $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 320,10 \text{ Hz}$); 121,07; 122,19; 123,18; 124,73 (q, C-N, $^4\text{J} = 355,51 \text{ Hz}$); 123,75 (s, N- C_{para}); 136,01 (s, N- C_{meta}); 149,74 (s, N- C_{ortho}). **^{11}B NMR** (96 MHz, DMSO- d_6 , ppm): $\delta = -38,50$ (s). **^{19}F NMR** (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): $\delta = -78,70$ (s, CF_3). **IR** (ATR, 25°C , cm^{-1}): $\nu = 568,92$ (s), 599,78 (s); 653,78 (s); 763,71 (w); 792,64 (s); 935,35 (w); 950,78 (w); 1052,99 (s); 1130,14 (s); 1180,28 (s); 1344,21 (s); 1434,21 (w); 1457,99 (w); 1494,64 (w); 1552,49 (w); 1602,64 (s); 1656,64 (s); 1697,14 (s); 1749,21 (s); 1934,35 (w); 2015,35 (w); 2171,56 (vw); 2200,49 (w); 2260,27 (w); 2302,70 (w); 2944,91 (w); 3018,84 (vw); 3108,74 (w); 3187,84 (w); 3249,62 (b,w); 3290,31 (b,w); 3332,55 (b,w); 3579,41 (b,w).

A.5.13. Strontium-tetracyanidoborat- bis(trifluoromethylsulfonyl)amid $\cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (11)

Zunächst wurden 6,00 g $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ in 100 ml Pyridin für acht Stunden destilliert. Das azeotrope Gemisch siedete bei $92,6^\circ\text{C}$. Das Produkt wurde anschließend unter Argongegenstrom in einen 50 ml Schlenkolben überführt, für eine Stunde unter Vakuum bei Raumtemperatur fast bis zur Trockne eingengt und in die Dry-Box eingeschleust. In der Dry-Box wurden 5 mg des $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Salzes in einem Glasprobengefäß mit Schraubdeckel abgewogen. Parallel wurden in einem Becherglas 4,86 mg der Bis(trifluoromethylsulfonyl)amidsäure in trockenem Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde anschließend vorsichtig in das Glasprobengefäß dazugetropft. Nach drei Tage konnten farblose Kristalle der Summenformel $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ aus der Lösung entnommen werden.

C/H/N-Analyse für $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($471,71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 22,91%; N, 17,81%; H, 0,64%; ermittelt: C, 22,87%; N, 17,75%; H, 0,69%. **^1H NMR** (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): $\delta = 2,56$ (quint, 3H, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$); 2,49 (quint, 3H, DMSO- d_6O); 3,83

(t, 3H, H₂O); 8,16 (t, N-C_{para}, $J^{H,C} = 31,56$ Hz); 8,70 (t, 1H, H-C_{meta}, $J^{H,C} = 17,02$ Hz); 9,00 (t, 1H, $J = 12,06$ Hz, H-C_{ortho}). **¹³C NMR** (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): $\delta = 24,32$; 117,29 (s, C₂H₃N); 39,36 (m, DMSO-d₆); 120,30 (q, $^1J_{C-F} = 320,10$ Hz); 121,24; 121,56; 123,12; 125,83 (q, C-N, $^4J = 398,36$ Hz). **¹¹B NMR** (96 MHz, DMSO-d₆, ppm): $\delta = -38,50$ (s). **¹⁹F NMR** (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): $\delta = -78,70$ (s, CF₃). **IR** (ATR, 25 C°, cm⁻¹): $\nu = 570,85$ (s); 614,25 (s); 654,26 (m); 681,26 (m); 741,05 (m); 763,71 (m); 791,19 (m); 825,91 (m); 931,50 (s); 1005,26 (s); 1024,55 (s); 1053,48 (s); 1133,51 (s); 1185,58 (vs); 1327,81 (m); 1347,58 (s); 1490,30 (/w); 1544,30 (w); 1633,01 (w); 1656,63 (w); 1697,62 (w); 1751,13 (w); 1979,19 (vw); 2046,69 (vw); 2131,54 (vw); 2160,95 (vw); 2197,38 (vw); 2221,80 (vw); 2264,13 (vw); 2264,13 (vw); 3008,56 (w); 3105,47 (w); 3254,93 (w); 3556,27 (w).

A.5.14. Pyridinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)amid (12)

Das Salz [C₅H₆N](N(SO₂CF₃)₂) wurde als kristallines Nebenprodukt bei der Synthese von Ca[B(CN)₄](N(SO₂CF₃)₂) · H₂O erhalten.

A.5.15. Pyridinium-tetracyanidoborat (13)

Pyridinium-tetracyanidoborat wurde über eine Säure-Base-Reaktion synthetisiert. Dafür wurden 0,10 ml C₅H₅N (1,28 mmol) in 1 ml Wasser gelöst und mit 0,64 ml wässriger H[B(CN)₄] (1,28 mmol, 2,0 M) versetzt. Die Lösung wurde so lange gerührt, bis der pH-Wert 7 erreichte. Daraufhin wurde das Produkt filtriert und mit 2 ml Et₂O gewaschen. Die Ausbeute betrug mit 235 mg (1,28 mmol) 94%. Kristalle wurden durch langsames Verdampfen aus dem Lösungsmittel Wasser erhalten.

C/H/N-Analyse für [C₅H₆N][B(CN)₄] (195 g·mol⁻¹): C, 55,44%; N, 35,92%; H, 3,11%; ermittelt: C, 55,44%; N, 36,14%; H, 3,11%. **¹H NMR** (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): $\delta = 8,08$ (t, 1H, H-C_{para}, $J^{H,C} = 14,26$ Hz), 8,62-8,73 (t, 1H, H-C_{meta}, $J^{H,C} = 3,1$ Hz), 9,09 (s, 1H, H-C_{ortho}), 1,94 (m, $J = 2,5$ Hz, CD₃CN). **¹³C NMR** (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): $\delta = 120,25 - 123,63$ (q, C-N, $^4J = 212,51$ Hz), 117,00 (s, N-C_{para}), 141,31 (s, N-C_{meta}), 147,53 (s, N-C_{ortho}), 1,39 (m, $J = 2,5$ Hz, CD₃CN). **¹¹B NMR** (96 MHz, DMSO-d₆, ppm): $\delta = -38,64$ (s). **IR** (ATR, 25 C°, cm⁻¹): $\nu = 611$ (m), 679 (ss), 747 (ss), 849 (m), 901 (s), 930 (ss), 966 (w), 1009 (w), 1028 (w), 1054 (w), 1090 (w), 1160 (m), 1196 (m), 1253 (m), 1378 (m), 1391 (m), 1422 (m), 1483 (s), 1542 (m), 1617 (m), 1637 (m), 2168 (w), 2177 (w), 2187 (w), 2202 (w), 2226 (w), 2249 (w), 2324 (w), 2352 (w), 2434 (w),

2890 (w), 2904 (m), 2939 (m), 2972 (w), 3041 (w), 3079(w), 3103 (w), 3113 (w), 3136 (w), 3173 (w), 3245 (w).

A.5.16. ([18]-Krone-6)-natrium-tetracyanidoborat (14)

In einem 10 ml großem Glasprobengefäß mit Schraubverschluss wurden 0,25 g (1,81 mmol) $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ mit 0,47 g (1,81 mmol) [18]-Krone-6 eingewogen und in 9 ml Wasser gelöst. Durch langsames Eindampfen des Wassers bei Raumtemperatur, entstanden nach zwölf Tagen farblose Kristalle der Summenformel $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]$.

C/H/N-Analyse für $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($402,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 47,78%; N, 13,93%; H, 6,01%; ermittelt: C, 47,78%; N, 13,93%; H, 6,03%.

A.5.17. Tri-aqua-([18]-Krone-6)-strontium-di-tetracyanidoborat · 2 H_2O · 2 ([18]-Krone-6) (15)

Zu 1 mg $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ wurden 7,33 mg [18]-Krone-6 in einem kleinen Probengefäß mit Schraubverschluss abgewogen. Das Feststoffgemenge wurde in 3 ml Wasser gelöst. Die Lösung wurde langsam bei Raumtemperatur eingedampft. Nach drei Wochen konnten aus der Lösung farblose Einkristalle der Summenformel $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ entnommen werden.

C/H/N-Analyse für $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ ($1200,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 44,02%; N, 9,33%; H, 6,89%; ermittelt: C, 44,13%; N, 9,57%; H, 6,68%. **^1H NMR** (300 MHz, D_2O , ppm): $\delta = 4,71$ (s, 1H, D_2O); 3,8 (s, 2H, CH_2). **^{13}C NMR** (300 MHz, D_2O , ppm): $\delta = 68,50$ (s, CH_2); 120,35; 121,26; 123,06; 124,11 (q, C-N, $^4J = 283,35 \text{ Hz}$). **^{11}B NMR** (96 MHz, D_2O , ppm): $\delta = -38,29$ (s). **IR** (ATR, 25°C , cm^{-1}): $\nu = 553,5$ (m); 580,5 (m); 838,92 (s); 860,14 (w); 929,71 (w); 989,35 (s); 1076,14 (s); 1093,49 (w); 1247,78 (m); 1299,85 (m); 1451,92 (s); 1454,14 (vw); 1459,92 (vw); 1618,06 (m); 1641,21 (m); 1980,63 (vw); 2219,77 (m); 2258,35 (m); 2287,27 (m); 2323,92 (m); 2881,27 (s); 2904,41 (s); 3255,41 (w); 3471,41 (b, s); 3515,41 (b, s); 3581,34 (b, s). **Raman** (460 mW, 32 scans, 25°C , cm^{-1}): $\nu = 120,94$ (w); 139,02 (m); 282,72 (w); 352,20 (vw); 483,53 (w); 518,74 (w); 547,29 (vw); 805,20 (vw); 814,71 (vw); 833,75 (w); 848,02 (vw); 877,53 (m); 932,72 (vw); 1052,64 (vw); 1116,40 (vw); 1140,19 (w); 1249,97 (w); 1300,07 (w);

1365,74 (vw); 1472,33 (w); 2171,82 (vw); 2222,25 (vs); 2702,85 (w); 2739,02 (w); 2784,70 (w); 2822,377 (w); 2858,93 (m); 2887,48 (m); 2911,27 (m).

A.5.18. Nona-aqua-europium-tri-tetracyanidoborat · 3 ([18]-Krone-6) (16)

In einem 10 ml großem Glasprobengefäß mit Schraubverschluss wurden 0,25 g (1,81 mmol) $\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit 0,47 g (1,81 mmol) [18]-Krone-6 eingewogen und in 9 ml Wasser gelöst. Durch langsames Eindampfen des Wassers bei Raumtemperatur, entstanden nach zwölf Tagen farblose Kristalle der Summenformel $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$.

C/H/N-Analyse für $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ ($1451,68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C, 39,71%; N, 11,57%; H, 6,24%; ermittelt: C, 40,01%; N, 10,99%; H, 6,10%.

IR (ATR, 25 °C, cm^{-1}): $\nu = 642,69$ (m); 819,16 (m); 838,92 (m); 856,28 (s); 936,32 (s); 989,35 (m); 1085,78 (vs); 1256,46 (m); 1304,67 (m); 1354,17 (m); 1453,17 (w); 1466,67 (w); 1648,92 (w); 2221,70 (w); 2333,56 (w); 2360,56 (w); 2880,31 (m); 2917,43 (m); 3374,50 (m).

A.5.19. Di-aqua-rubidium-tetracyanidoborat (17)

In einem Becherglas wurden 0,67 ml (1,69 mmol) einer $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ wässrigen $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ -Lösung mit 250 mg RbNO_3 (1,69 mmol) versetzt und so lange bei 30°C gerührt, bis die überstehende Lösung einen pH-Wert von 7 aufwies. Nach dem Abkühlen und Filtrieren, wurde das farblose, wässrige Filtrat am Rotationsverdampfer getrocknet. Die Ausbeute betrug 80% (0,32 mg, 1,35 mmol). Farblose Einkristalle wurden nach zwei Wochen durch langsames Eindampfen der wässrigen Lösung bei Raumtemperatur gewonnen.

C/H/N-Analyse für $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$ ($236,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C, 20,32%; N, 23,70%; H, 1,71%; ermittelt: C, 20,30%; N, 23,68%; H, 1,70%.

A.5.20. Di-aqua-strontium-di-tetracyanidoborat (18)

6,50 mg SrCO_3 (0,44 mmol) wurden in einen 200 ml Glasrundkolben abgewogen und bei 100°C (Ölbad) unter starkem Rühren in 150 ml Wasser gelöst. Langsam wurden 3,52 ml der wässrigen 0,25 M $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4]$ -Lösung (0,88 mmol) dazugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde nun drei Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde überschüssiges Carbonat mithilfe eines harten Faltenfilters abfiltriert. Durch langsames Eindampfen der Lösung entstanden nach sieben Tagen farblose Kristalle. Die Ausbeute des $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Salzes betrug 89% (0,14 g, 0,39 mmol).

C/H/N-Analyse für $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($353,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 27,19%; N, 31,71%; H, 1,14%; ermittelt: C, 27,03%; N, 31,25%; H, 1,17%. **^1H NMR** (25°C , 300,13 MHz, CD_3CN , δ in ppm): $\delta = 2,95$ (s, 2H, H_2O). **^{13}C NMR** (25°C , 300,13 MHz, CD_3CN , δ in ppm): $\delta = 120,44$; 121,38; 122,32; 123,27 (q, 4C, $\text{B}(\text{CN})_4$, $^4J(^{13}\text{C}-^{11}\text{B}) = 212,98 \text{ Hz}$). **^{11}B NMR** (25°C , 96,29 MHz, CD_3CN , δ in ppm): $\delta = -38,60$ (s). **IR** (ATR, 32 scans, 25°C , ν in cm^{-1}): $\nu = 528,43$ (s); 831,21 (w); 850,5 (m); 937,28 (vs); 973,92 (m); 1002,85 (w); 1616,13 (vw); 1658,56 (m); 1980,63 (w); 2050,63 (w); 2050,06 (w); 2111,78 (w); 2167,70 (vw); 2188,92 (vw); 2242,92 (vw); 2273,77 (w); 2323,92 (w); 2350,92 (w); 3245,77 (vw); 3506,13 (w); 3506,13 (b,m); 3563,98 (b,m). **Raman** (460 mW, 150 scans, 25°C , ν in cm^{-1}): $\nu = 131,41$ (s); 154,25 (m); 170,42 (m); 194,22 (s); 330,31 (w); 499,71 (m); 522,55 (s); 854,69 (w); 939,39 (s); 972,69 (w); 1049,78 (w); 2202,27 (m); 2230,21 (m); 2244,14 (s); 2252,71 (s); 3528,92 (m).

A.5.21. Tri-acetonitril-strontium-di-tetracyanidoborat (19)

250 mg des wasserhaltigen $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ -Salzes wurden in einem ausgeheizten und mit Siedesteinen befüllten 100 ml Schlenkkolben unter Argongegenstrom eingegeben. Über ein Septum wurden 250 ml trockenes Acetonitril dazugetropft. Daraufhin wurde die Lösung 10 Stunden bei 82°C im Soxhlet mit Überdruckventil unter Inertgas (Ar) über 3 Å Molsiebe refluxiert. Nachdem das geschlossene System auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Lösung mithilfe eines Stickstoffbades eingefroren und der Schlenkkolben für das Einschleusen in die Dry-Box vakuumisiert. Nach einem Monaten in der Box entwickelten sich dünne, farblose Kristallnadeln im Schlenkkolben, die als $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ analysiert werden konnten.

C/H/N-Analyse für $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ ($440,536 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 38,17%; N, 34,97%; H, 2,06%; ermittelt: C, 37,85%; N, 34,85%; H, 2,49%. **^1H NMR** (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): $\delta = 2,07$ (quint, 3H, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$); 2,49 (quint, 3H, DMSO- d_6O); 3,33 (t, 3H, H_2O). **^{13}C NMR** (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): $\delta = 39,50$ (m, DMSO- d_6); 120,96; 121,33; 123,89; 124,42 (q, C-N, $J = 261,99 \text{ Hz}$). **^{11}B NMR** (96 MHz, DMSO- d_6 , ppm): $\delta = -38,54$ (s). **IR** (ATR, 25 $^\circ\text{C}$, cm^{-1}): $\nu = 529,1$ (s); 831,2 (w); 850,5 (m); 937,3 (vs); 973,9 (m); 1103,14 (w); 1483,0 (vw); 1616,1 (m); 1652,9 (w); 1980,4 (vw); 1988,6 (vw); 2038,5 (vw); 2050,8 (vw); 2111,3 (vw); 2167,0 (vw); 2189,5 (vw); 2243,7 (vw); 2323,7 (vw); 2351,1 (vw); 2640,2 (vw); 2931,4 (vw); 3245,7 (vw); 3506,1 (w); 3563,9 (w). **Raman** (460 mW, 32 scans, 25 $^\circ\text{C}$, cm^{-1}): $\nu = 132,36$ (m); 154,25 (w); 174,23 (w); 195,17 (w); 261,79 (vw); 311,27 (vw); 334,11 (vw); 494,95 (w); 522,55 (w); 750,00 (vw); 806,15 (vw); 851,83 (vw); 940,34 (w); 975,55 (vw); 2244,14 (m); 2253,66 (vs) (vierfach aufgespalten); 3528,92 (vw).

B. Analytische und kristallografische Daten

B.1. Hexa-aqua-aluminium-tri-tetracyanidoborat (1)

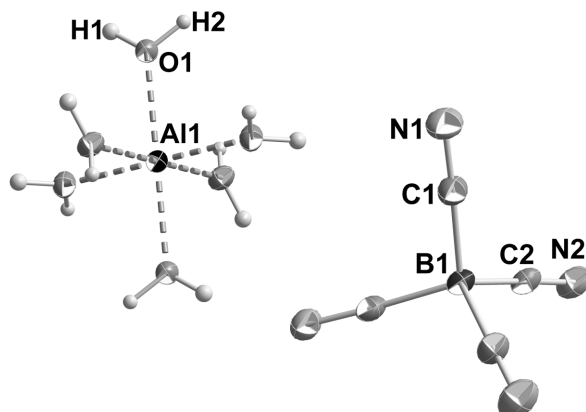


Abbildung B.1.: ORTEP-Plot des Komplexkations und des Anions der Verbindung $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 1.: Kristallografische Daten zu $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$.

Summenformel		$\text{AlH}_{12}\text{O}_6\text{B}_3\text{C}_{12}\text{N}_{12}$	
$F_w/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	479,72	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	0,13
T/K	173(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	65,362
Kristallsystem	trigonal/rhomboedrisch	Reflexe (gesamt)	15548
Raumgruppe	$R\bar{3}c$, Nr. 167	Reflexe (unab.), R_{int}	1586, 0,0818
$a/\text{\AA}$	14,8221(2)	GooF on F^2	1,043
$b/\text{\AA}$	14,8221(2)	R , $wR2$ [$I > 4\sigma(I)$] $1^{a,b}$	0,0455, 0,1013
$c/\text{\AA}$	20,396(2)	$R1$, $wR2$ (gesamt) a,b	0,0347 / 0,0932
$V/\text{\AA}^3$, Z	3880,6(6), 6	A , B^b	0,0375, 1,8557
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,232	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,266, -0,351

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P)]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

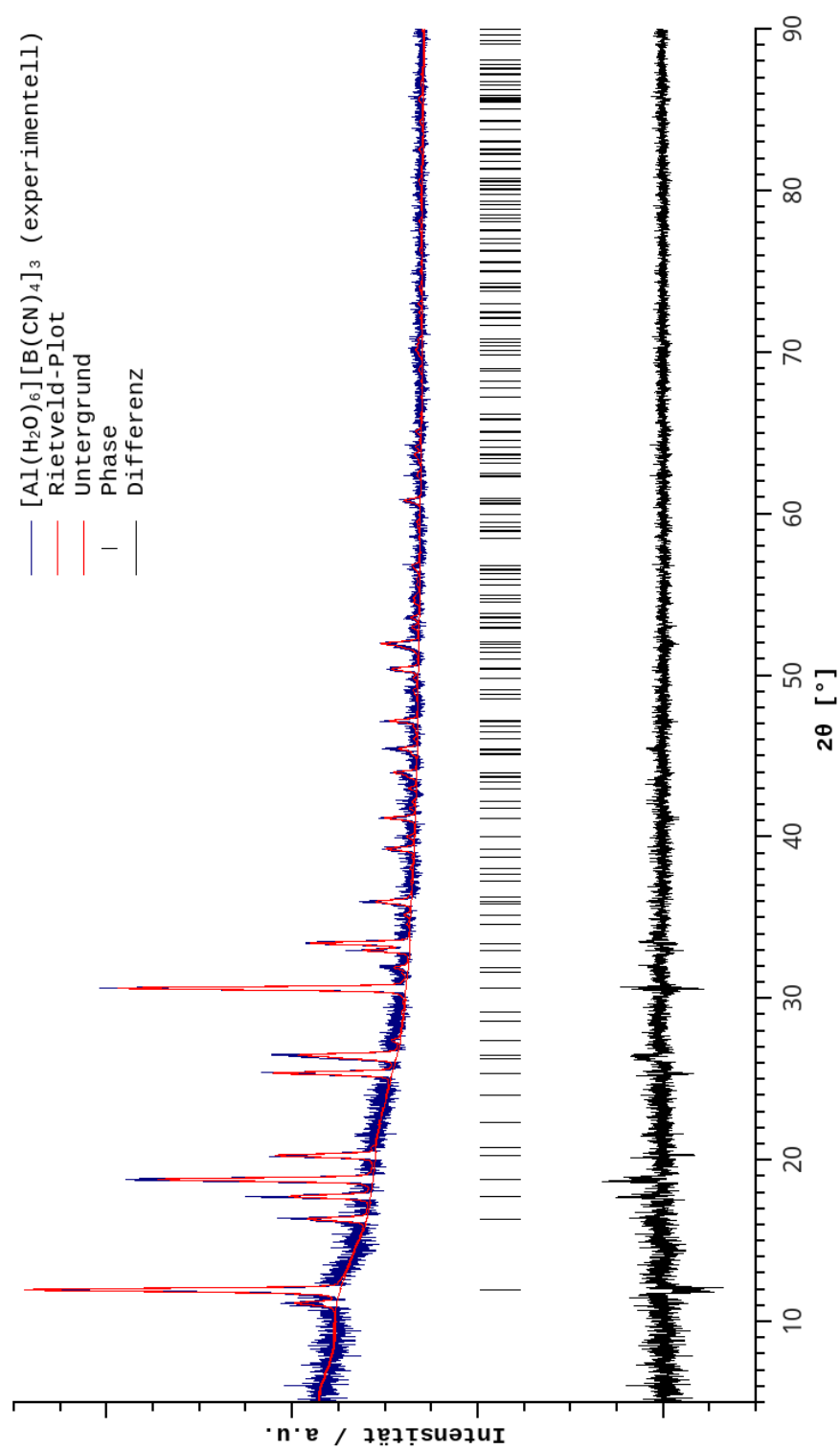


Abbildung B.2.: Pulverdiffraktogramm und aus den Einkristalldaten angepasstes Pattern für die Verbindung $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ (durchschnittlicher Bragg R-Faktor = 17,6; $\chi^2 = 1,1$).

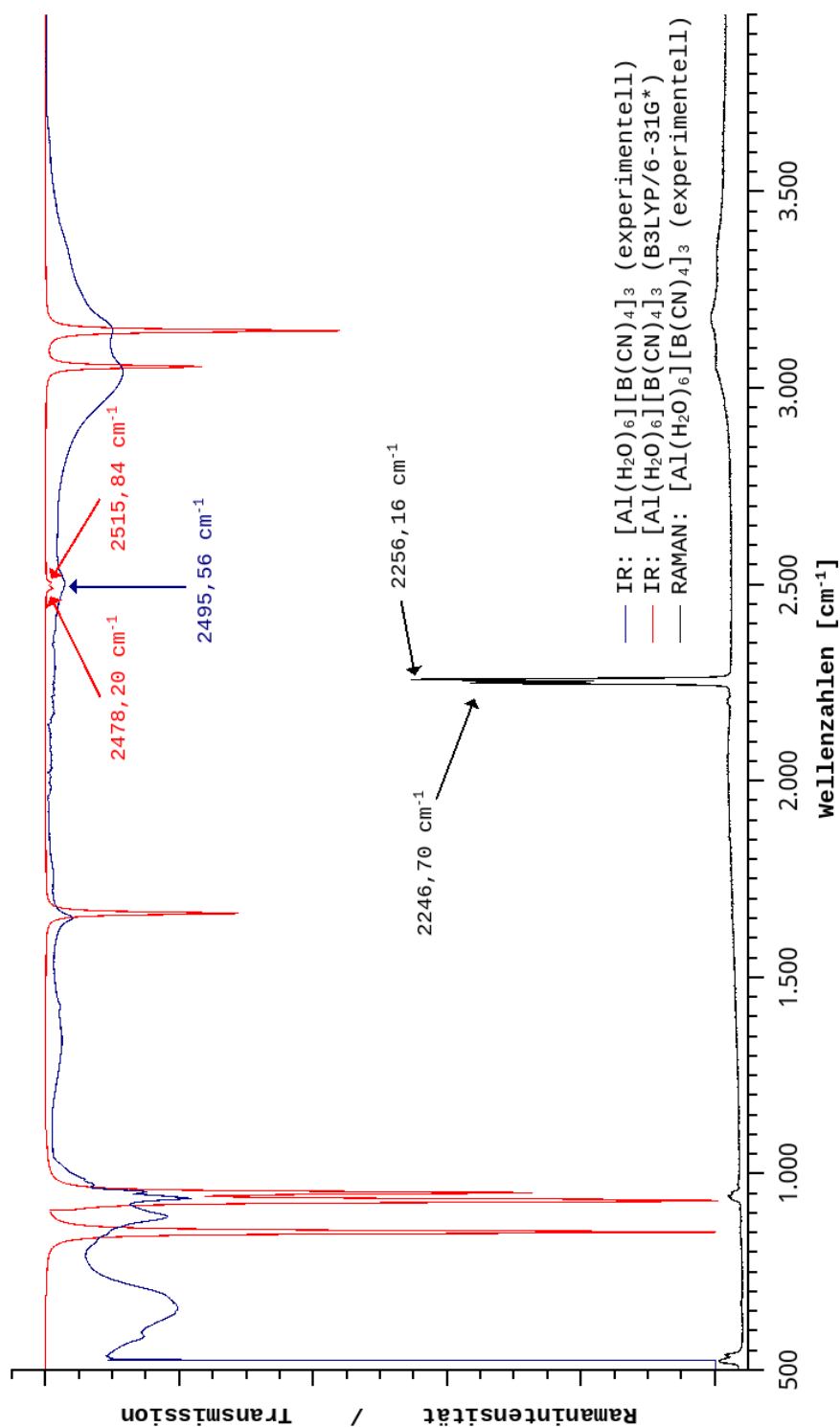


Abbildung B.3.: Experimentell und berechnetes IR-Spektrum (Funktion: B3LYP, Basissatz: 6-31G*) sowie experimentell aufgenommenes RAMAN-Spektrum der Verbindung $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ im Bereich zwischen $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

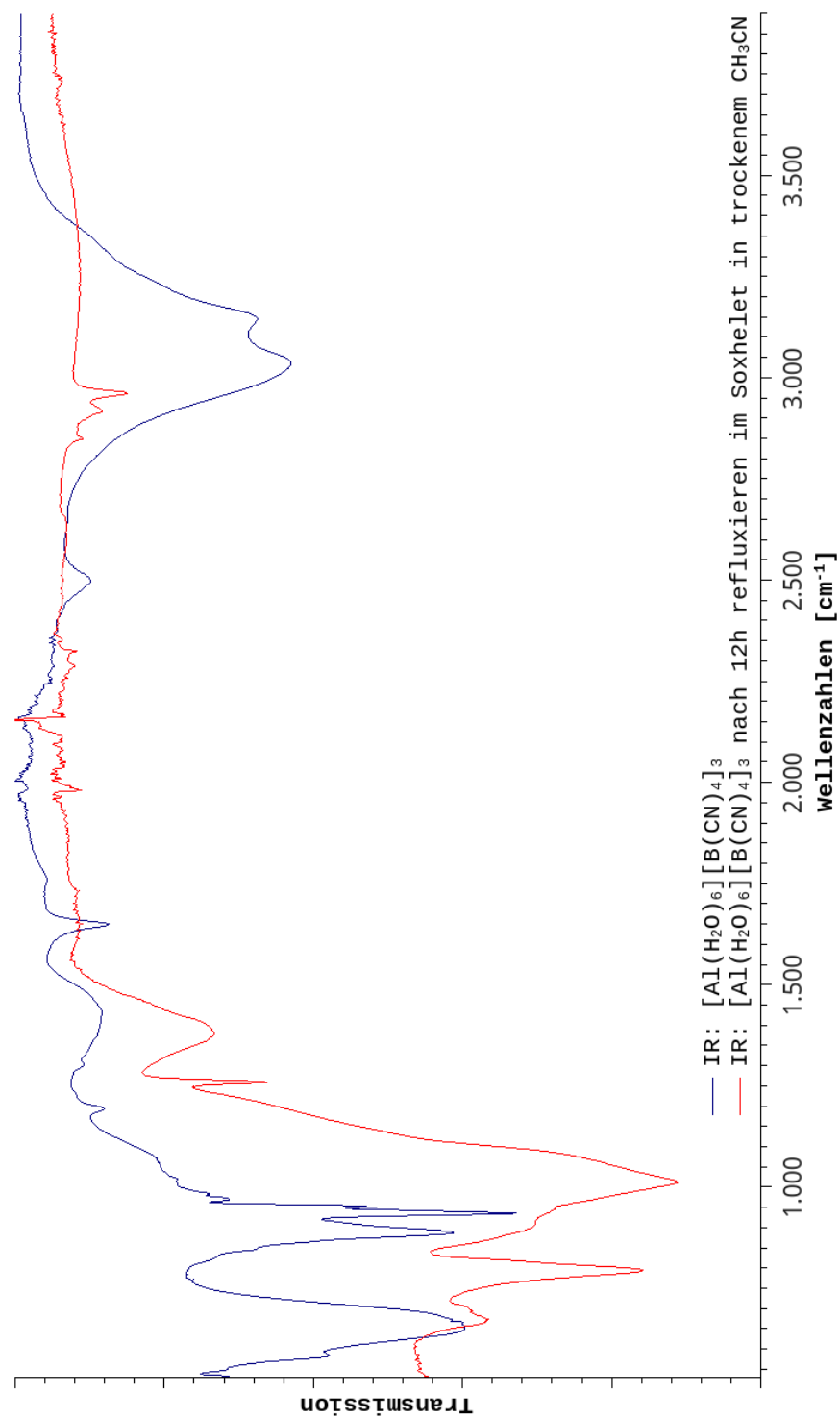


Abbildung B.4.: IR(ATR)-Spektren der frisch synthetisierten Verbindung $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ und das der nach 24 Stunden im Soxhlett über 3 Å-Molsieb in trockenem Acetonitril refluxierten Verbindung im Bereich zwischen 500 - 4000 cm^{-1} .

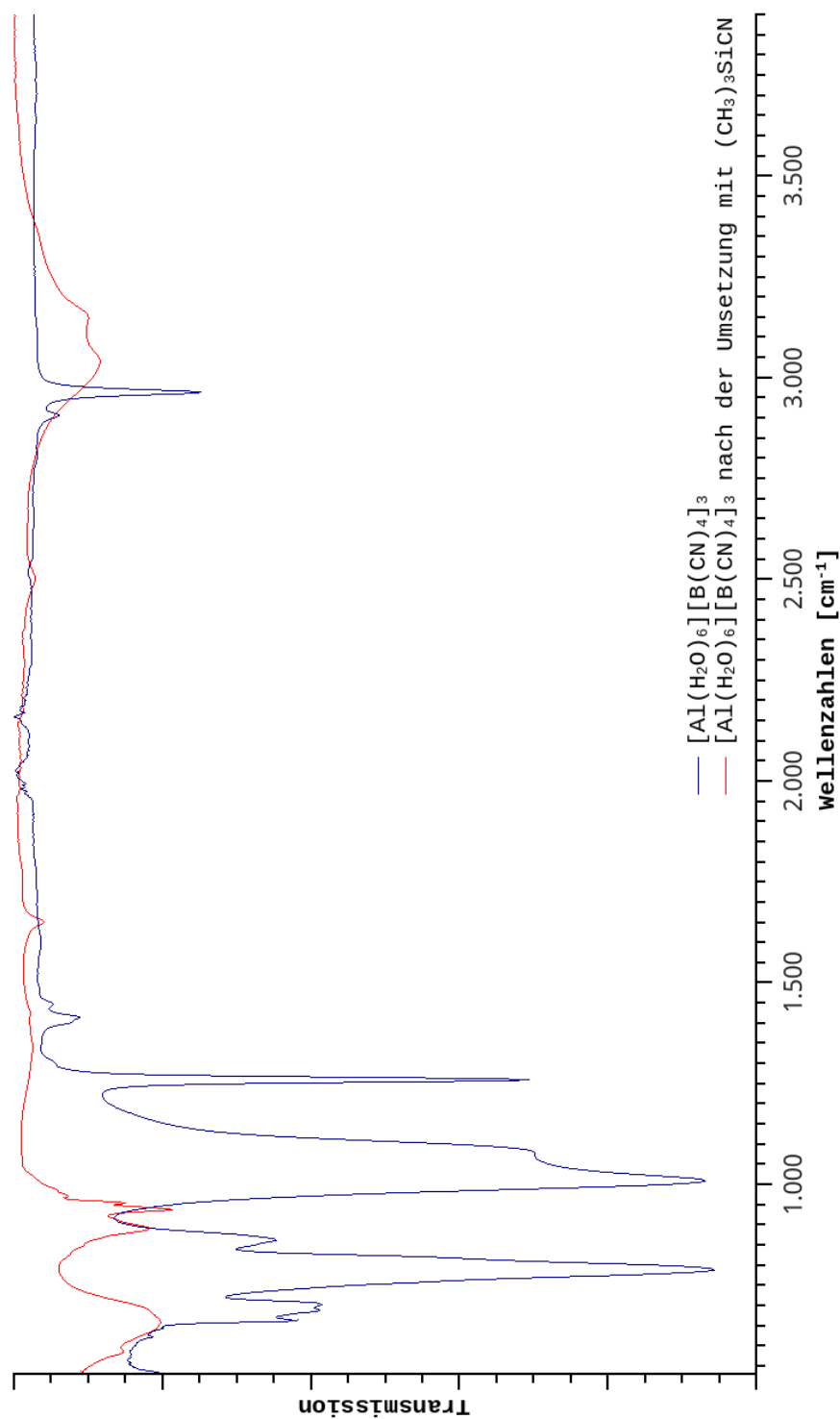


Abbildung B.5.: IR(ATR)-Spektren der frisch synthetisierten Verbindung $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ und der mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ behandelten Verbindung im Bereich zwischen $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

B.2. Hexa-aqua-gallium-tri-tetracyanidoborat (2)

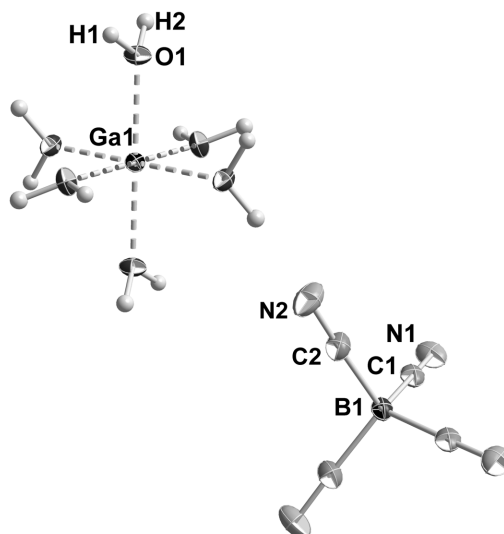


Abbildung B.6.: ORTEP-Plot des Komplexkations und des Anions der Verbindung $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 2.: Kristallografische Daten zu $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$.

Summenformel		$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{B}_3\text{GaN}_{12}\text{O}_6$	
$F_w/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	522,45	$\mu(\text{MoK}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1,10
T/K	173(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	65,002
Kristallsystem	trigonal/rhomboedrisch	Reflexe (gesamt)	4610
Raumgruppe	$R\bar{3}c$, Nr. 167	Reflexe (unab.), R_{int}	1569, 0,0324
$a/\text{\AA}$	14,8643(3)	GooF on F^2	1,609
$b/\text{\AA}$	14,8643(3)	$R, wR2 [I > 4\sigma(I)]$ ^{a,b}	0,0651, 0,1208
$c/\text{\AA}$	20,4717(4)	$R1, wR2$ (gesamt) ^{a,b}	0,0366, 0,0756
$V/\text{\AA}^3, Z$	3917,18(2), 6	A, B^b	0,0319, 1,2976
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,329	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,518, -0,585

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P)]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

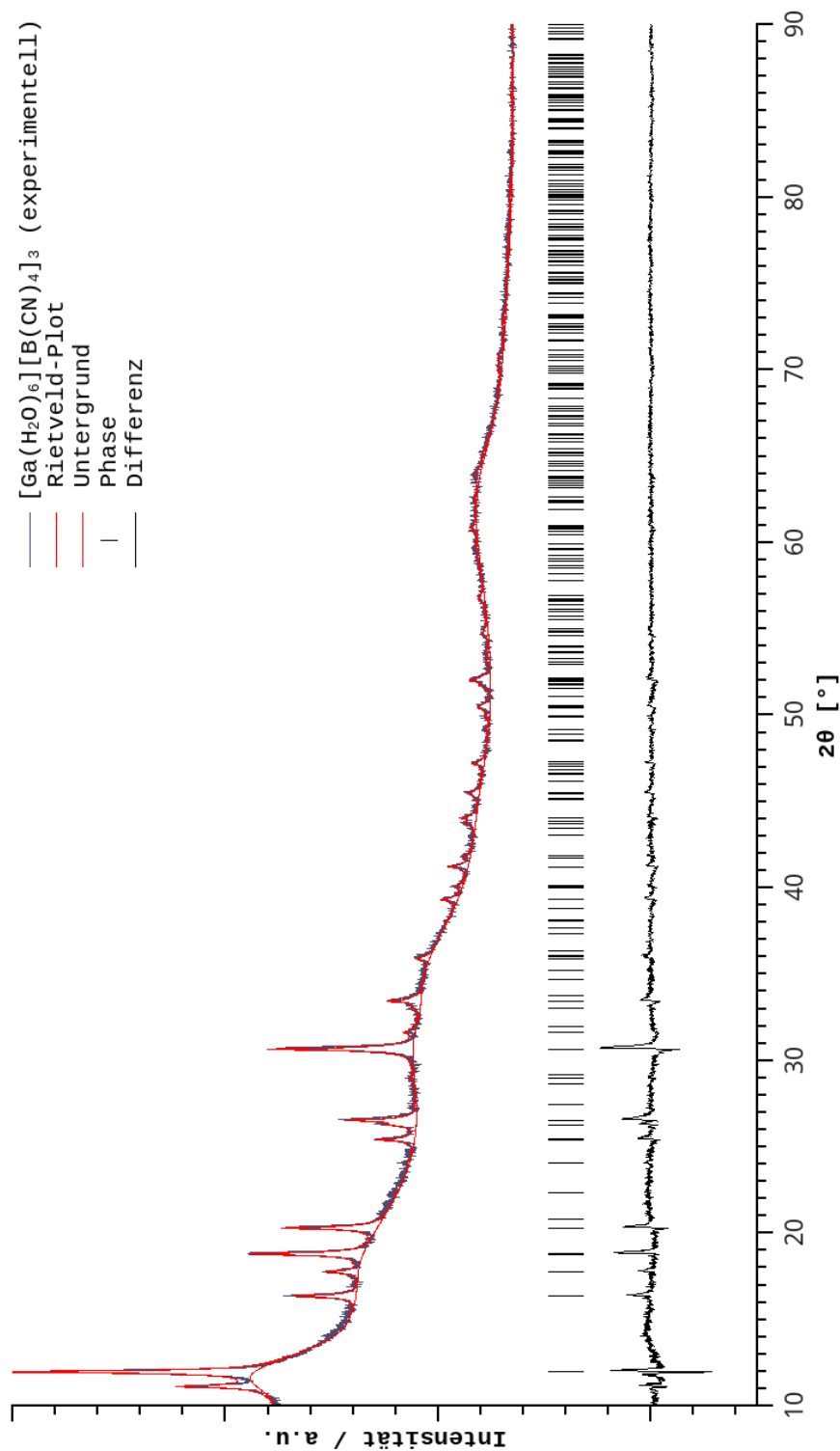


Abbildung B.7.: Pulverdiffraktogramm und aus den Einkristalldaten angepasstes Pattern für die Verbindung $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ (durchschnittlicher Bragg R-Faktor = 15,7; $\chi^2 = 2,7$).

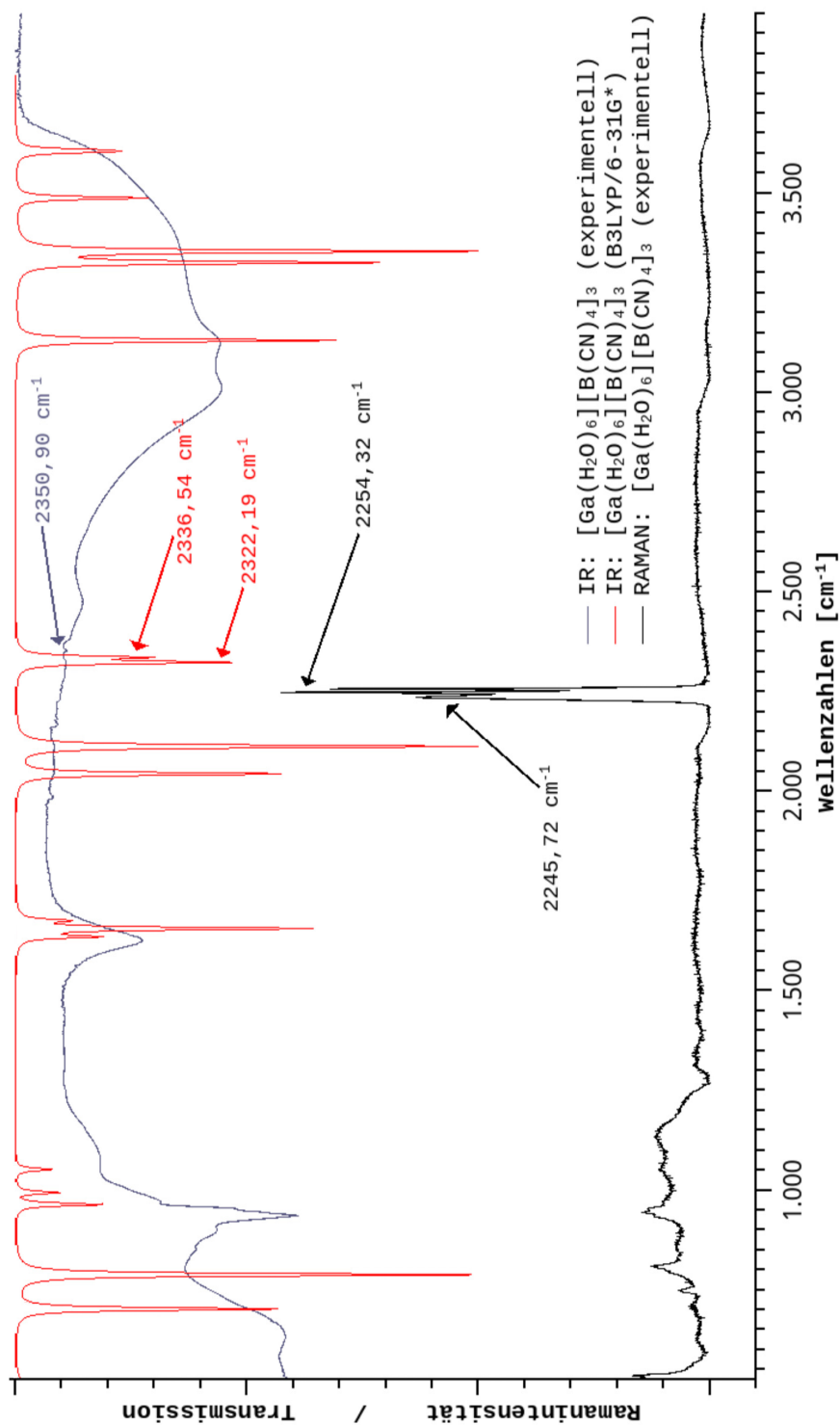


Abbildung B.8.: Experimentell und berechnetes IR-Spektrum (Funktion: B3LYP, Basissatz: 6-31G*) sowie experimentell aufgenommenes RAMAN-Spektrum der Verbindung $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ im Bereich zwischen 500 - 4000 cm^{-1} .

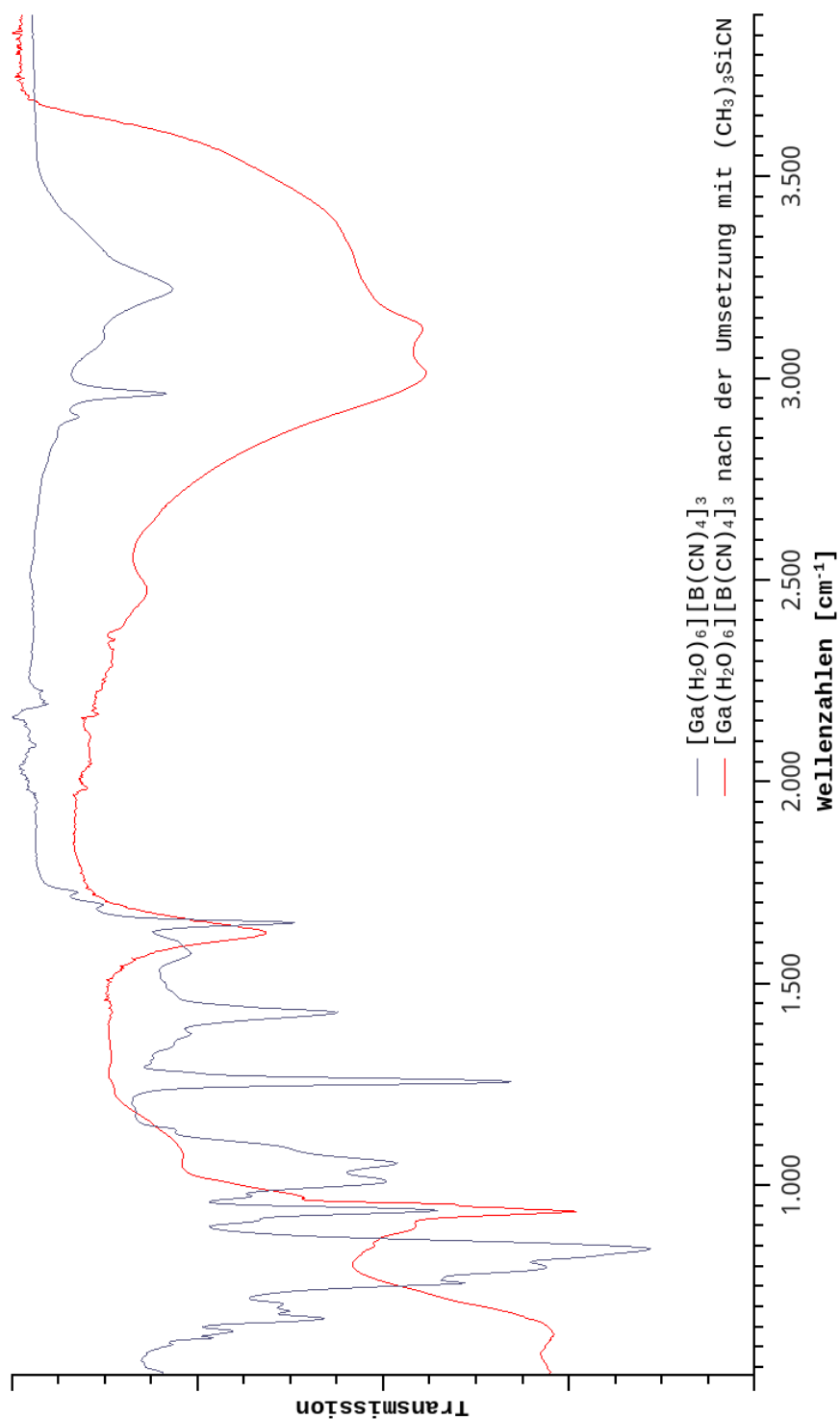


Abbildung B.9.: IR(ATR)-Spektren der frisch synthetisierten Verbindung $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ und der mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ behandelten Verbindung im Bereich zwischen 500 - 4000 cm^{-1} .

B.3. Hexa-aqua-indium-tri-tetracyanidoborat (3)

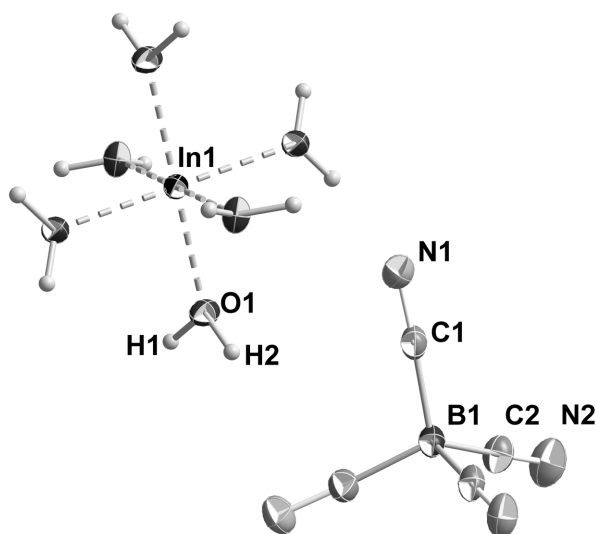


Abbildung B.10.: ORTEP-Plot des Komplexkations und des Anions der Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 3.: Kristallografische Daten zu $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$.

Summenformel		$\text{InH}_{12}\text{O}_6\text{B}_3\text{C}_{12}\text{N}_{12}$	
$F_w/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	567,55	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	0,91
T/K	173(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	73,26
Kristallsystem	trigonal/rhomboedrisch	Reflexe (gesamt)	35373
Raumgruppe	$R\bar{3}c$, Nr. 167	Reflexe (unab.), R_{int}	2175, 0,0483
$a/\text{\AA}$	14,9973(1)	GooF on F^2	1,092
$b/\text{\AA}$	14,9973(1)	R , $wR2$ [$I > 4\sigma(I)$] $1^{a,b}$	0,0121, 0,0464
$c/\text{\AA}$	20,7081(1)	$R1$, $wR2$ (gesamt) a,b	0,0221, 0,0497
$V/\text{\AA}^3$, Z	4033,64(6), 6	A , B^b	0,0218, 1,3375
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,402	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,347, -0,5956

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

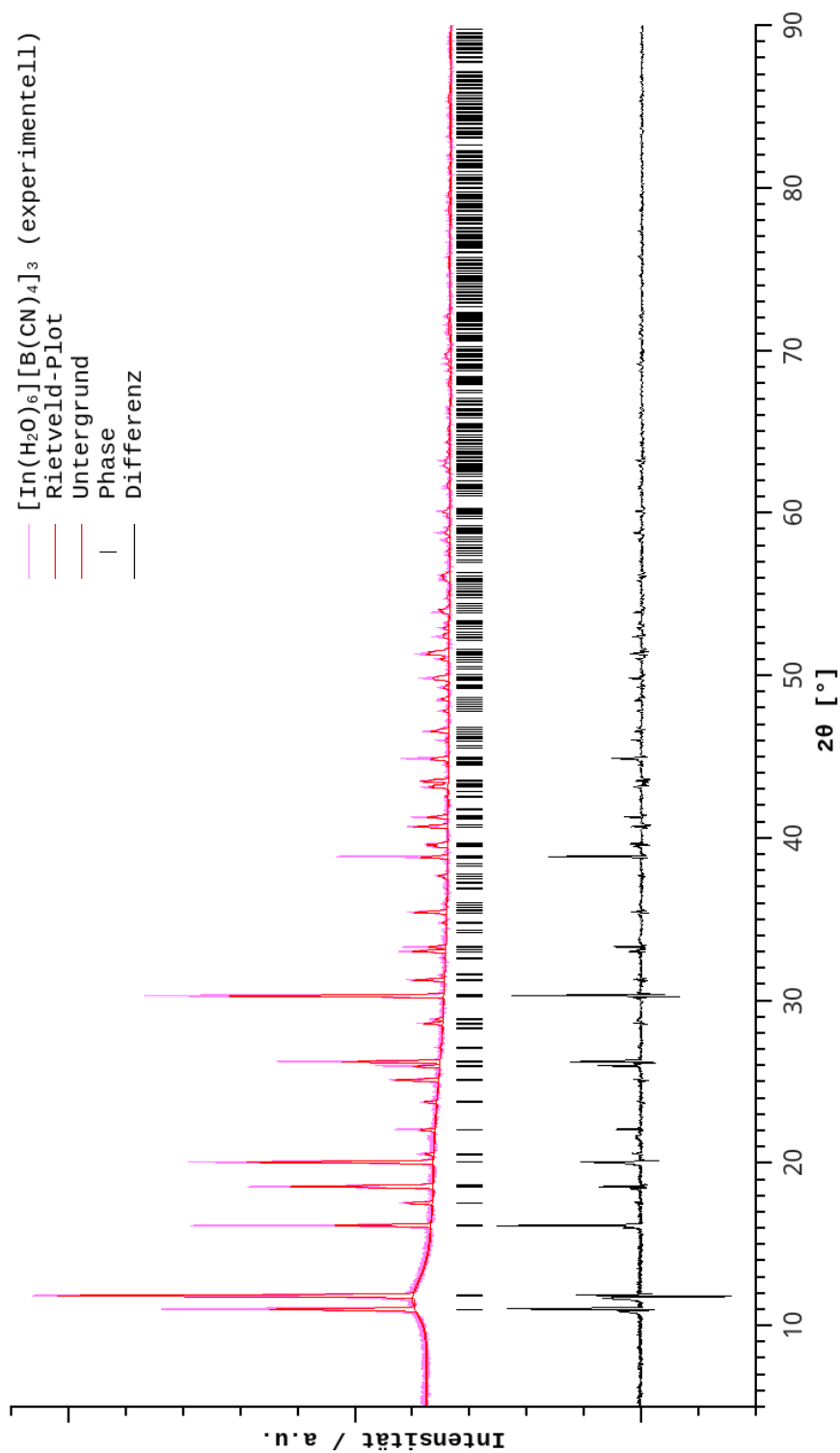


Abbildung B.11.: Pulverdiffraktogramm und aus den Einkristalldaten angepasstes Pattern für die Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ (durchschnittlicher Bragg R-Faktor = 27,8; $\chi^2 = 21,8$).

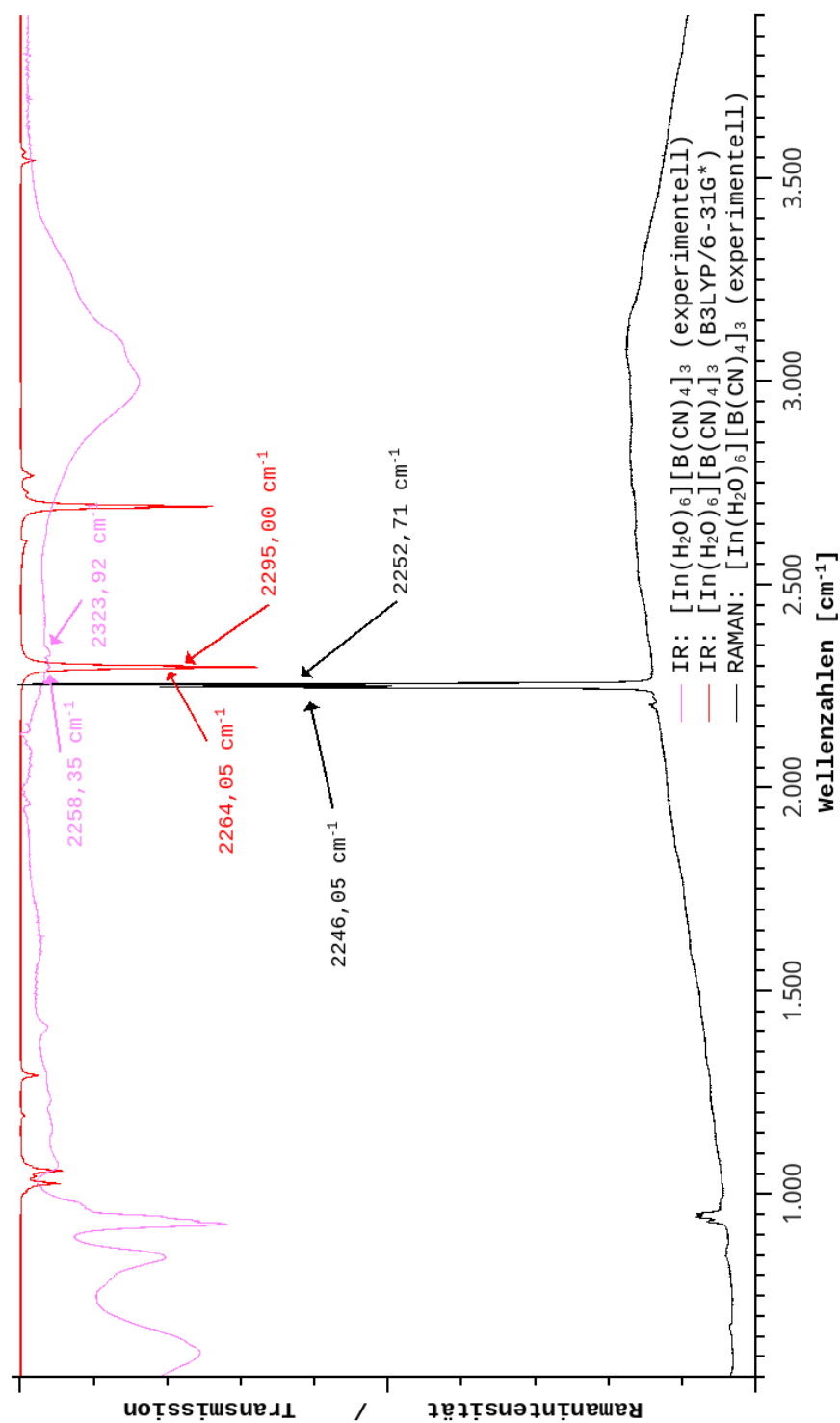


Abbildung B.12.: Experimentell und berechnetes IR-Spektrum (Funktion: B3LYP, Basissatz: 6-31G*) sowie experimentell aufgenommenes RAMAN-Spektrum der Verbindung [In(H₂O)₆][B(CN)₄]₃ im Bereich zwischen 500 - 4000 cm⁻¹.

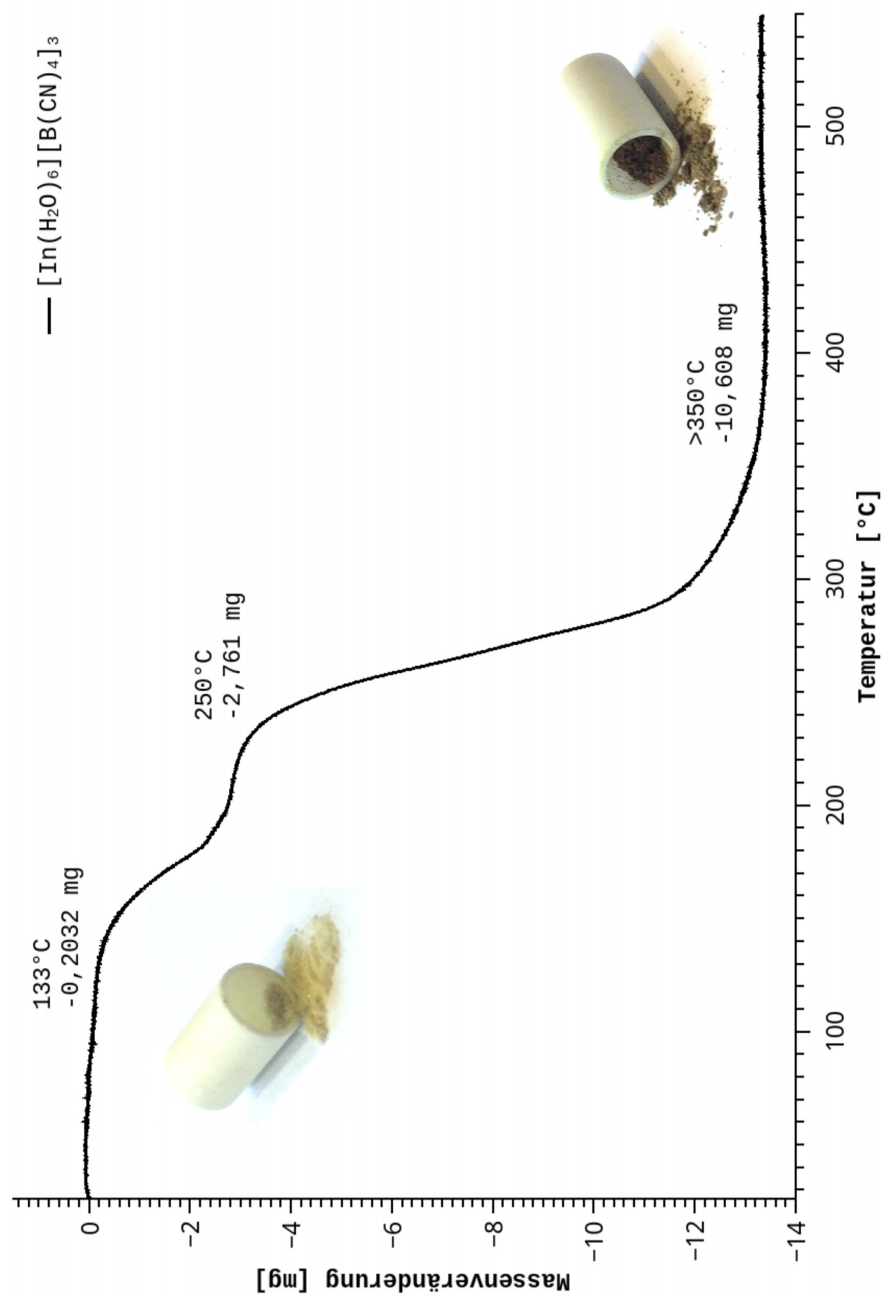


Abbildung B.13.: TGA-Kurve von $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ im Temperaturbereich zwischen 25 °C - 550 °C bei einer Aufheizrate von 5 K/min.

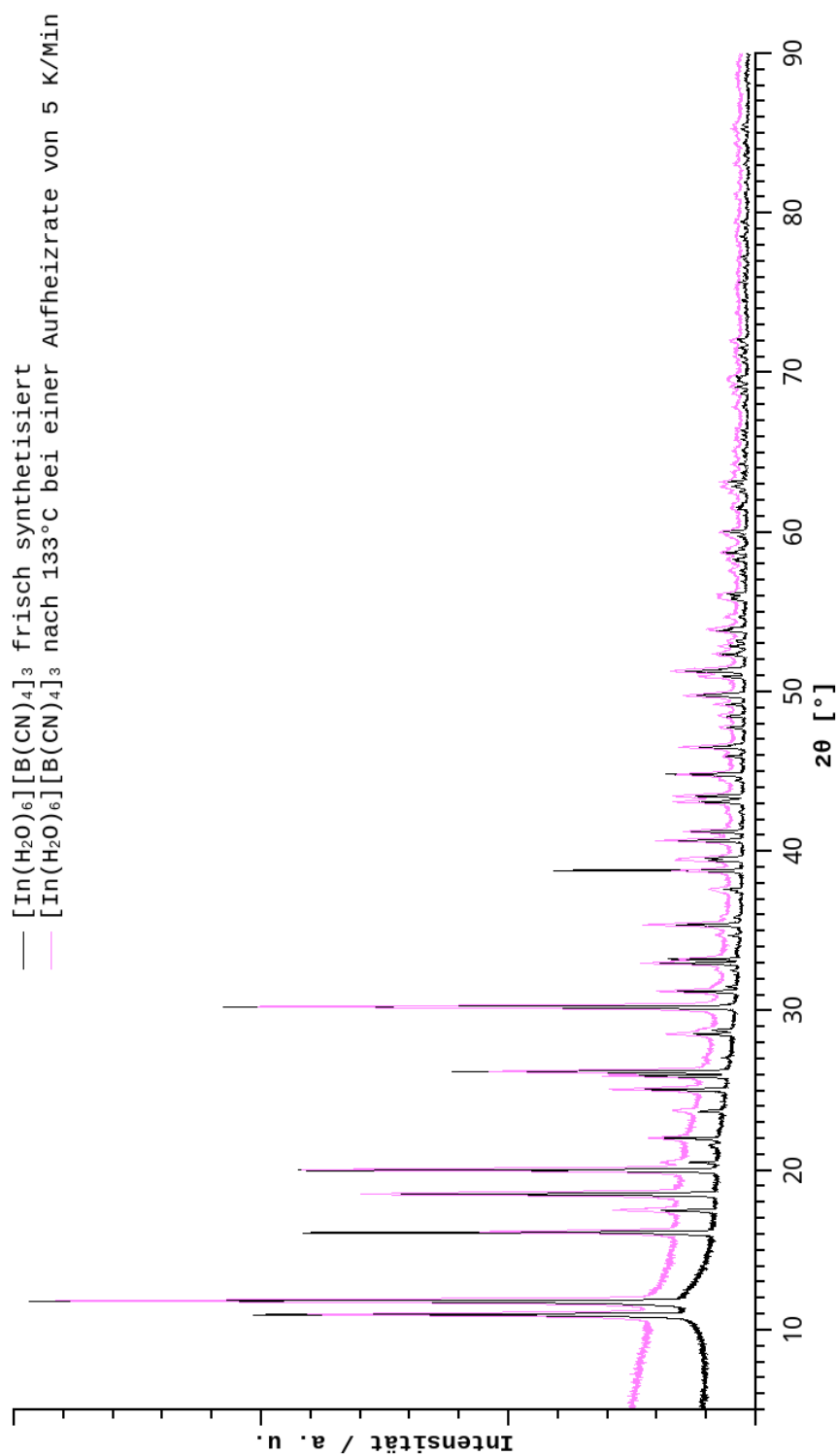


Abbildung B.14.: Experimentell detektiertes Pulverdiffraktogramm der Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ nach 133° im Vergleich zum Pulverdiffraktogramm eines frisch synthetisierten $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ -Salzes.

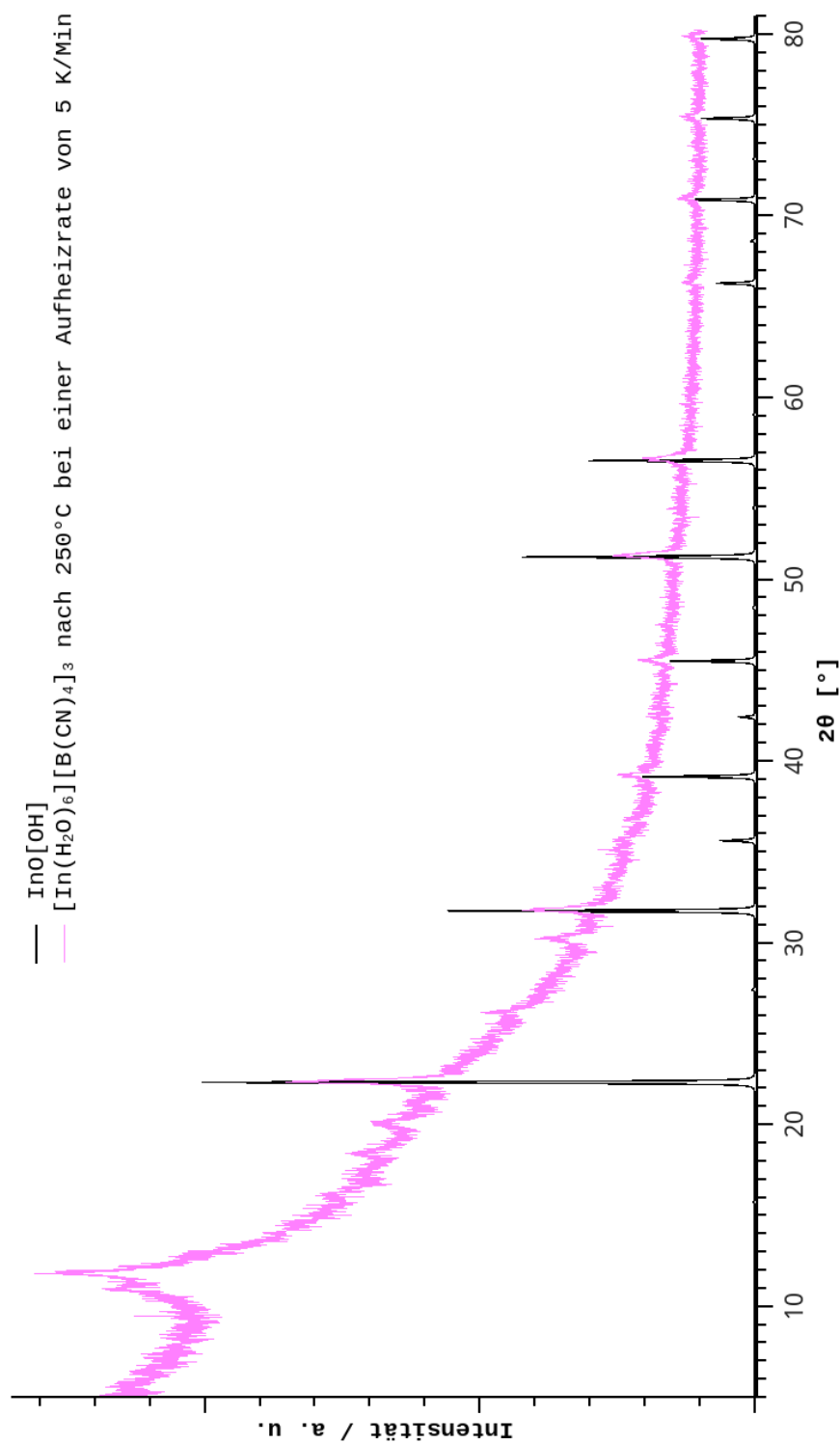


Abbildung B.15.: Experimentell detektiertes Pulverdiffraktogramm der Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ nach 250° im Vergleich mit aus Einkristalldaten angepassten Pattern der Verbindung $\text{InO}[\text{OH}]$.

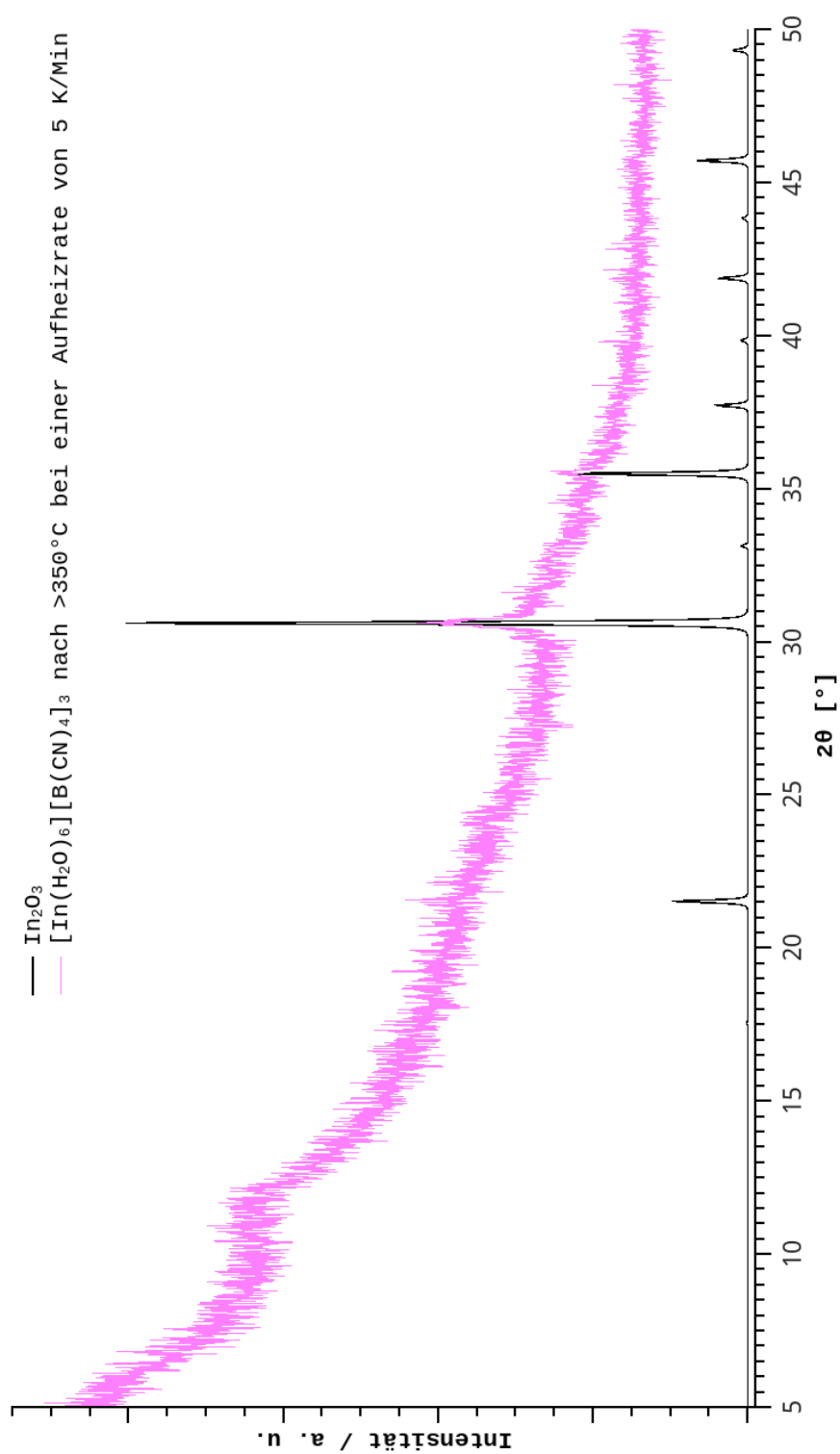


Abbildung B.16.: Experimentell detektiertes Pulverdiffraktogramm der Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ nach $<350^\circ$ im Vergleich mit aus Einkristalldaten angepassten Pattern der Verbindung In_2O_3 .

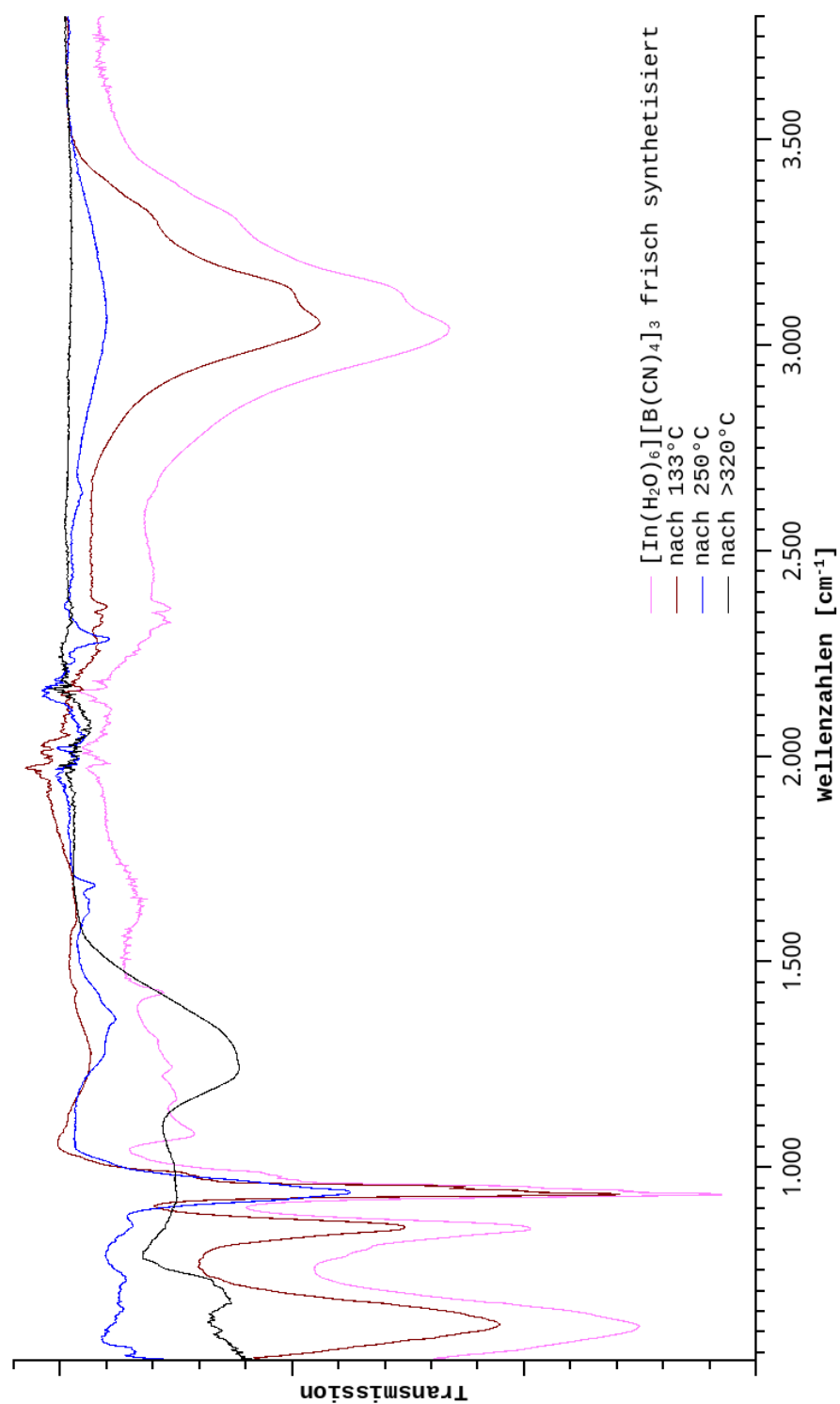


Abbildung B.17.: Experimentelle IR(ATR)-Spektren der frisch synthetisierten Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ sowie der Produkte nach 133° , 250° und $< 350^\circ$ im Bereich zwischen 500 - 4000 cm^{-1} .

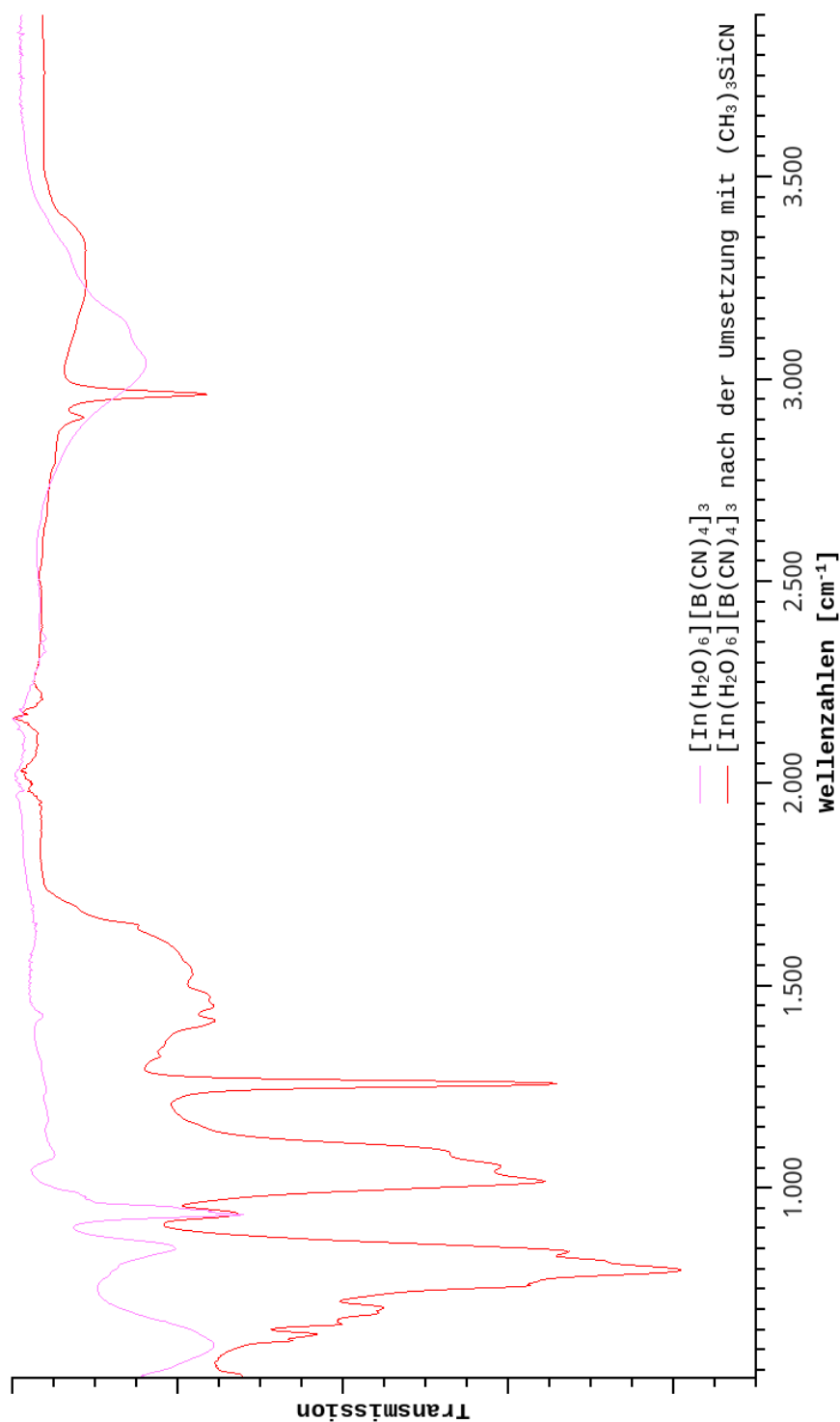


Abbildung B.18.: Experimentelle IR(ATR)-Spektren der frisch synthetisierten Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ und der mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ behandelten Verbindung im Bereich zwischen 500 - 4000 cm⁻¹.

B.4. Di-aqua-indium-tri-tetracyanidoborat (4)

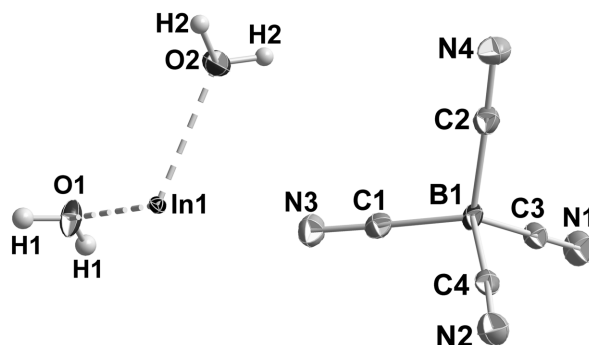


Abbildung B.19.: ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 4.: Kristallografische Daten zu $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$.

Summenformel		$\text{InH}_4\text{O}_2\text{B}_3\text{C}_{12}\text{N}_{12}$	
$Fw/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	495,49	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	1,061
T/K	123(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	60,13
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	2392
Raumgruppe	$P2_1/m$, Nr. 11	Reflexe (unab.), R_{int}	2392, 0,000
$a/\text{\AA}$	7,6530(2)	GooF on F^2	1,061
$b/\text{\AA}$	15,606(4)	$R, wR2 [I > 4\sigma(I)]$ ^{1a,b}	0,0595, 0,0849
$c/\text{\AA}$	7,669(2)	$R1, wR2$ (gesamt) ^{a,b}	0,1001, 0,0951
$V/\text{\AA}^3, Z$	800,4(4), 2	A, B^b	0,0041, 3,4308
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,439	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,986, -1,339

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P)]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

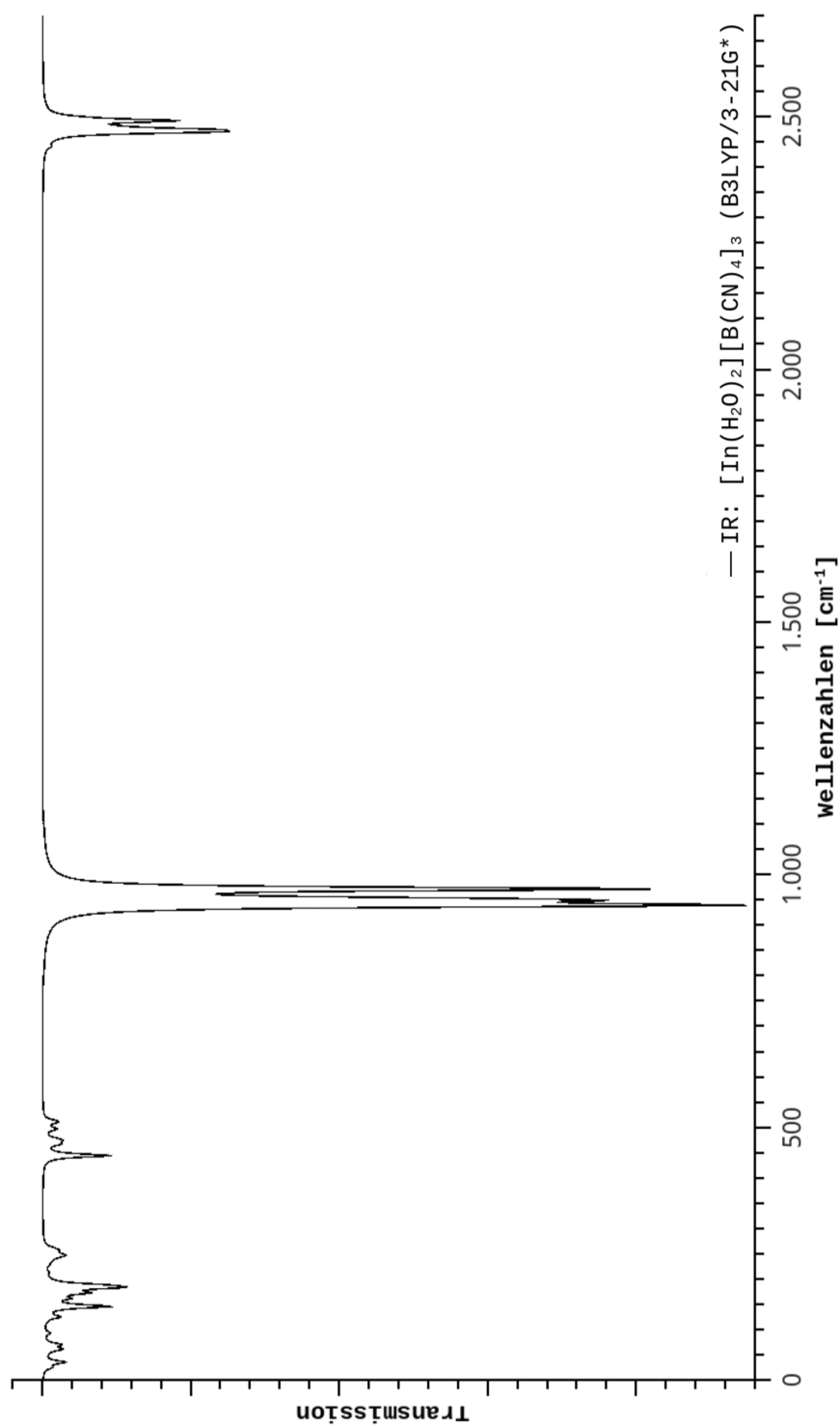


Abbildung B.20.: Berechnetes IR-Spektrum (Funktion: B3LYP, Basissatz: 3-21G*) der Verbindung $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_3$ im Bereich zwischen $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

B.5. Strontium-di-tetracyanidoborat (5)

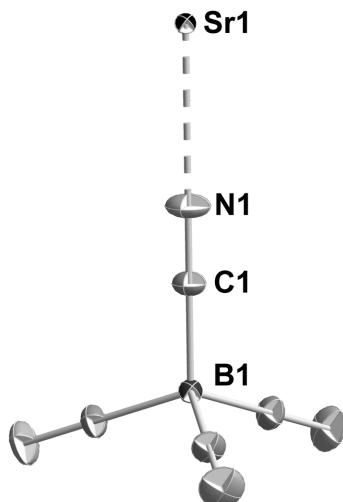


Abbildung B.21.: ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 5.: Kristallografische Daten zu $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$.

Summenformel		$\text{SrB}_2\text{C}_8\text{N}_8$	
$Fw/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	317,381	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	0,691
T/K	293(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	130,586
Kristallsystem	kubisch	Reflexe (gesamt)	15262
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$, Nr. 225	Reflexe (unab.), R_{int}	916, 0,0489
$a/\text{\AA}$	12,487(2)	GooF on F^2	0,880
$b/\text{\AA}$	12,487(2)	$R, wR2 [I > 4\sigma(I)]$ ^{a,b}	0,0337, 0,1061
$c/\text{\AA}$	12,487(2)	$R1, wR2$ (gesamt) ^{a,b}	0,0325, 0,1038
$V/\text{\AA}^3, Z$	1947,0(9), 4	A, B^b	0,0183, 2,9321
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0,271	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,886, -1,034

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

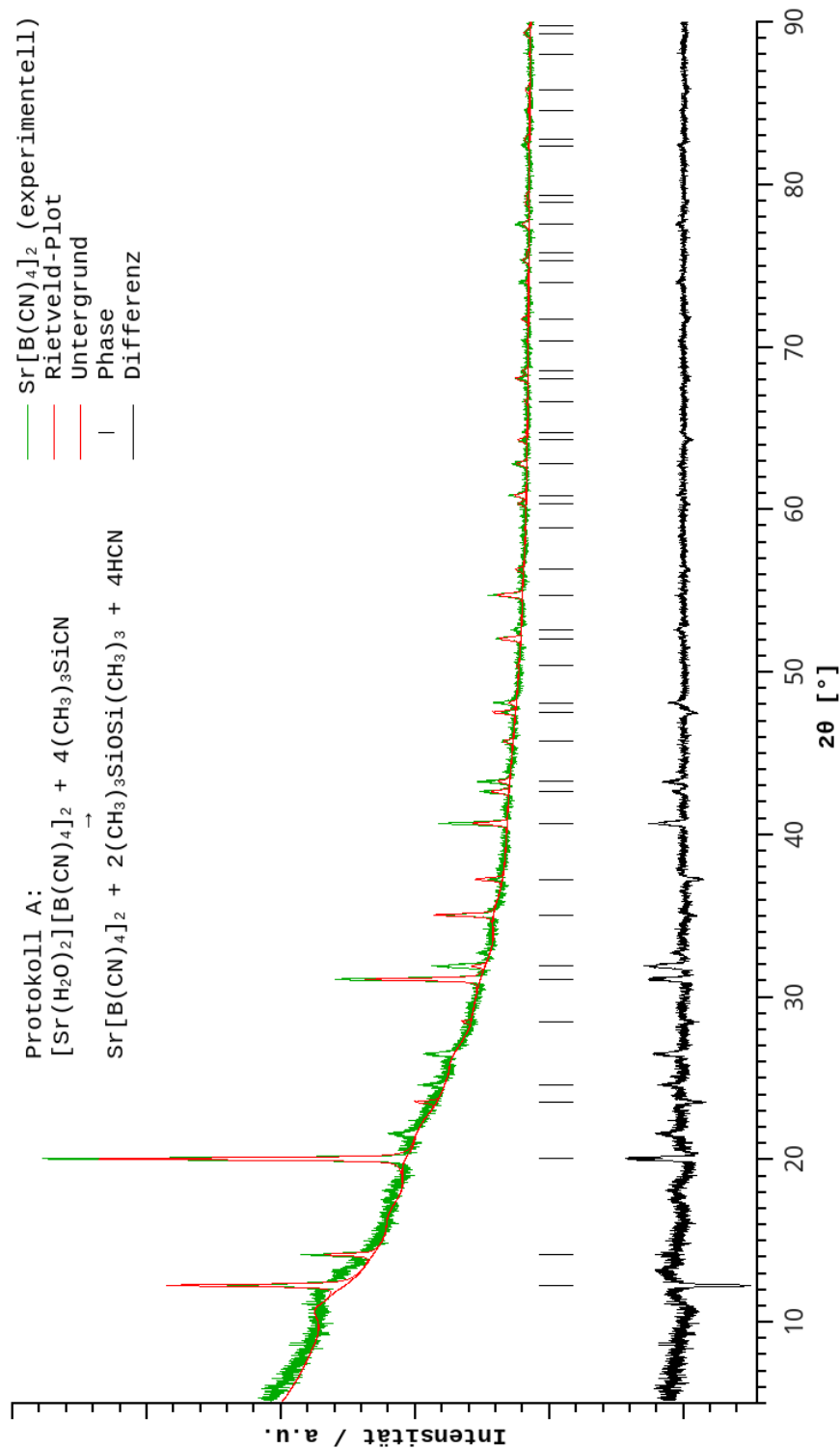


Abbildung B.22.: Für Protokoll A: Pulverdiffraktogramm und aus den Einkristalldaten angepasstes Pattern für die Verbindung $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (durchschnittlicher Bragg R-Faktor = 36,4; $\chi^2 = 2,5$).

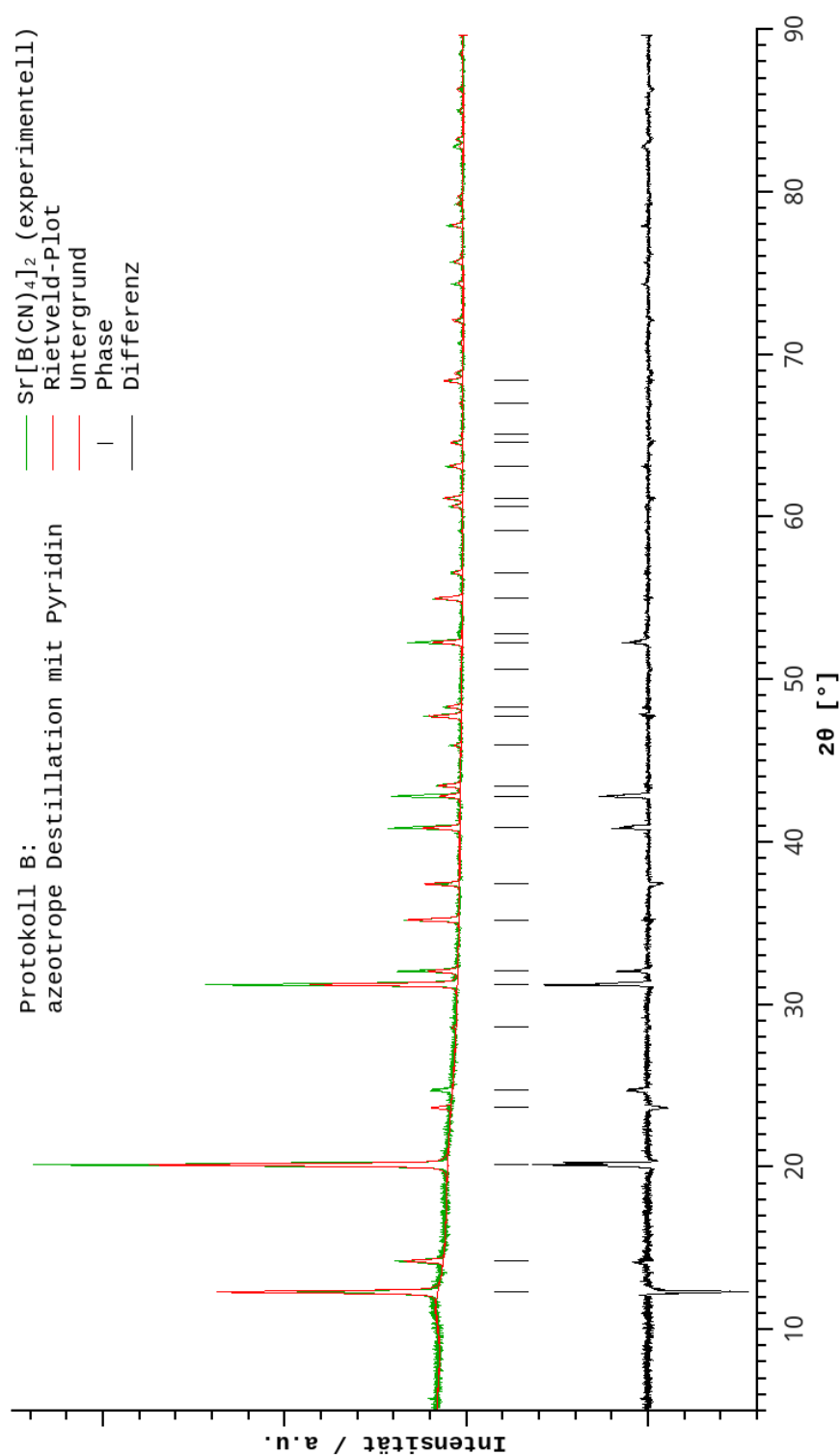


Abbildung B.23.: Für Protokoll B: Pulverdiffraktogramm und aus den Einkristalldaten angepasstes Pattern für die Verbindung $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (durchschnittlicher Bragg R-Faktor = 32,1; $\chi^2 = 3,5$).

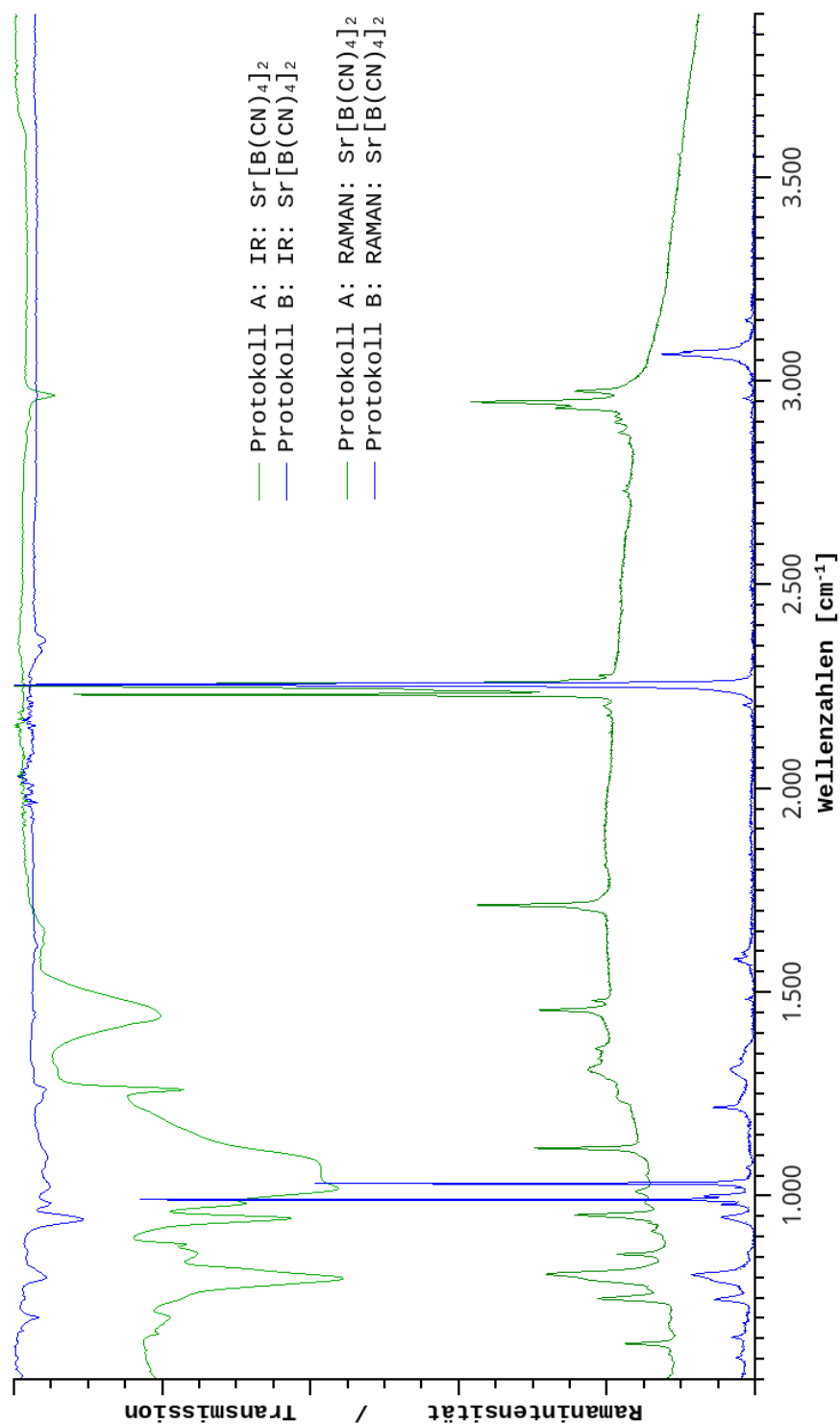


Abbildung B.24.: IR(ATR)-Spektren und RAMAN-Spektren der Verbindung $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (jeweils für Synthese nach Protokoll A und B) im Bereich zwischen $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

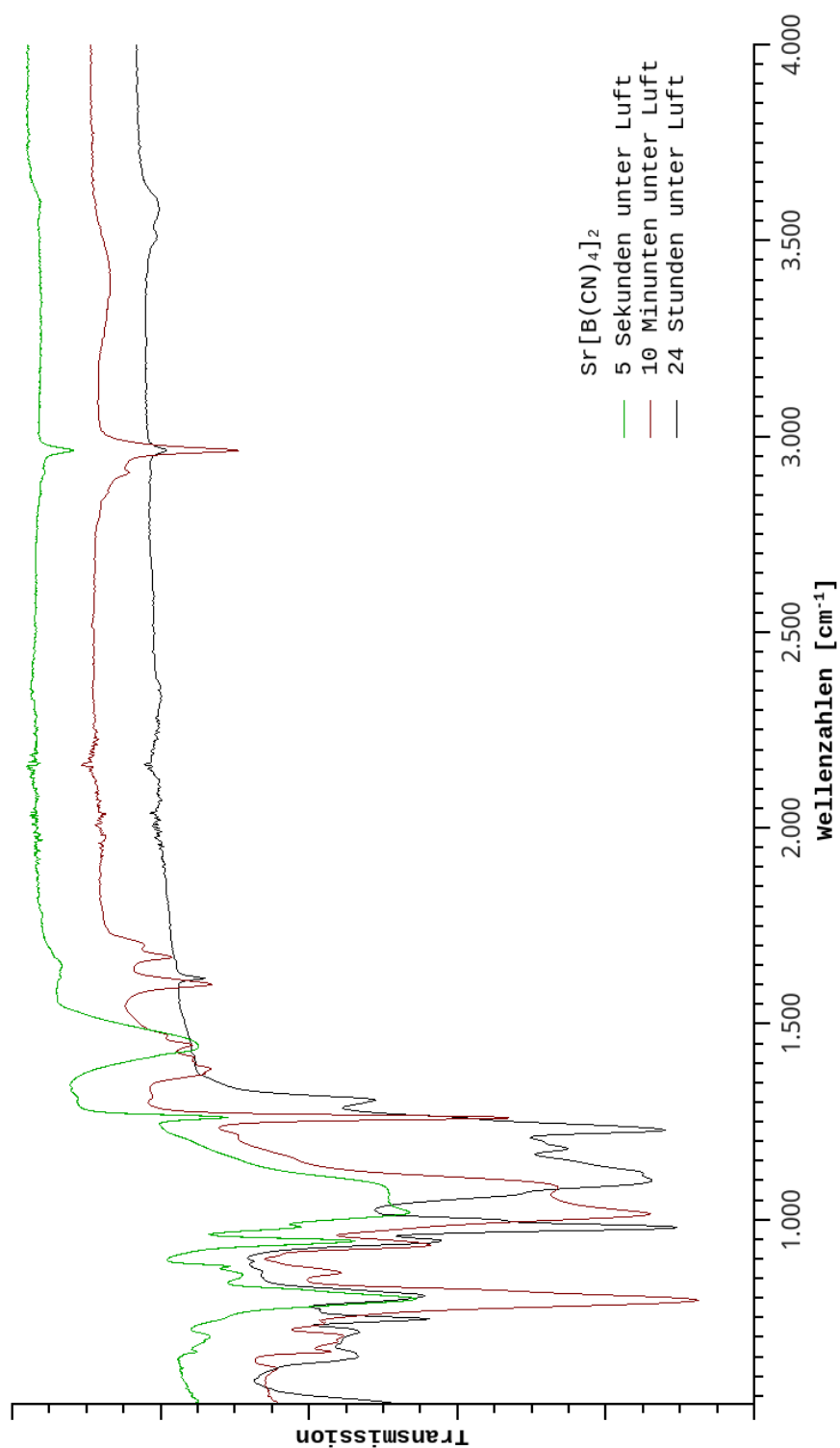


Abbildung B.25.: IR(ATR)-Spektren der Verbindung $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ im Bereich zwischen 500 - 4000 cm^{-1} nach unterschiedlich langer Lagerung an Luft.

B.6. Calcium-di-tetracyanidoborat (6)

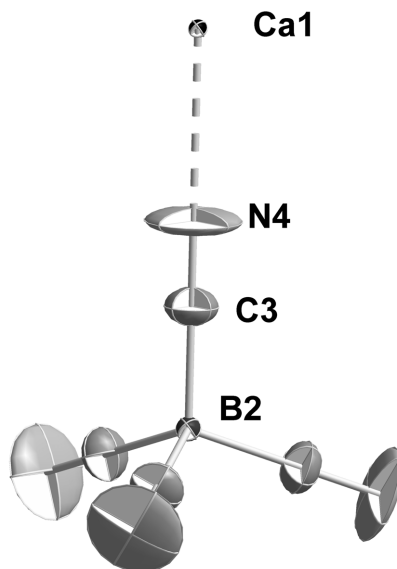


Abbildung B.26.: ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 6.: Kristallografische Daten zu $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$.

Summenformel		$\text{CaB}_2\text{C}_8\text{N}_8$	
$Fw/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	269,83	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	0,36
T/K	123(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	52,416
Kristallsystem	kubisch	Reflexe (gesamt)	1456
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$, Nr. 225	Reflexe (unab.), R_{int}	115, 0,0649
$a/\text{\AA}$	12,0433(6)	GooF on F^2	0,885
$b/\text{\AA}$	12,0433(6)	$R, wR2 [I > 4\sigma(I)]$ ^{a,b}	0,115, 0,1192
$c/\text{\AA}$	12,0433(6)	$R1, wR2$ (gesamt) ^{a,b}	0,1176, 0,3199
$V/\text{\AA}^3, Z$	1746,8 (3), 4	A, B^b	0,0235, 3,1354
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,026	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,744, -0,541

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P)]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

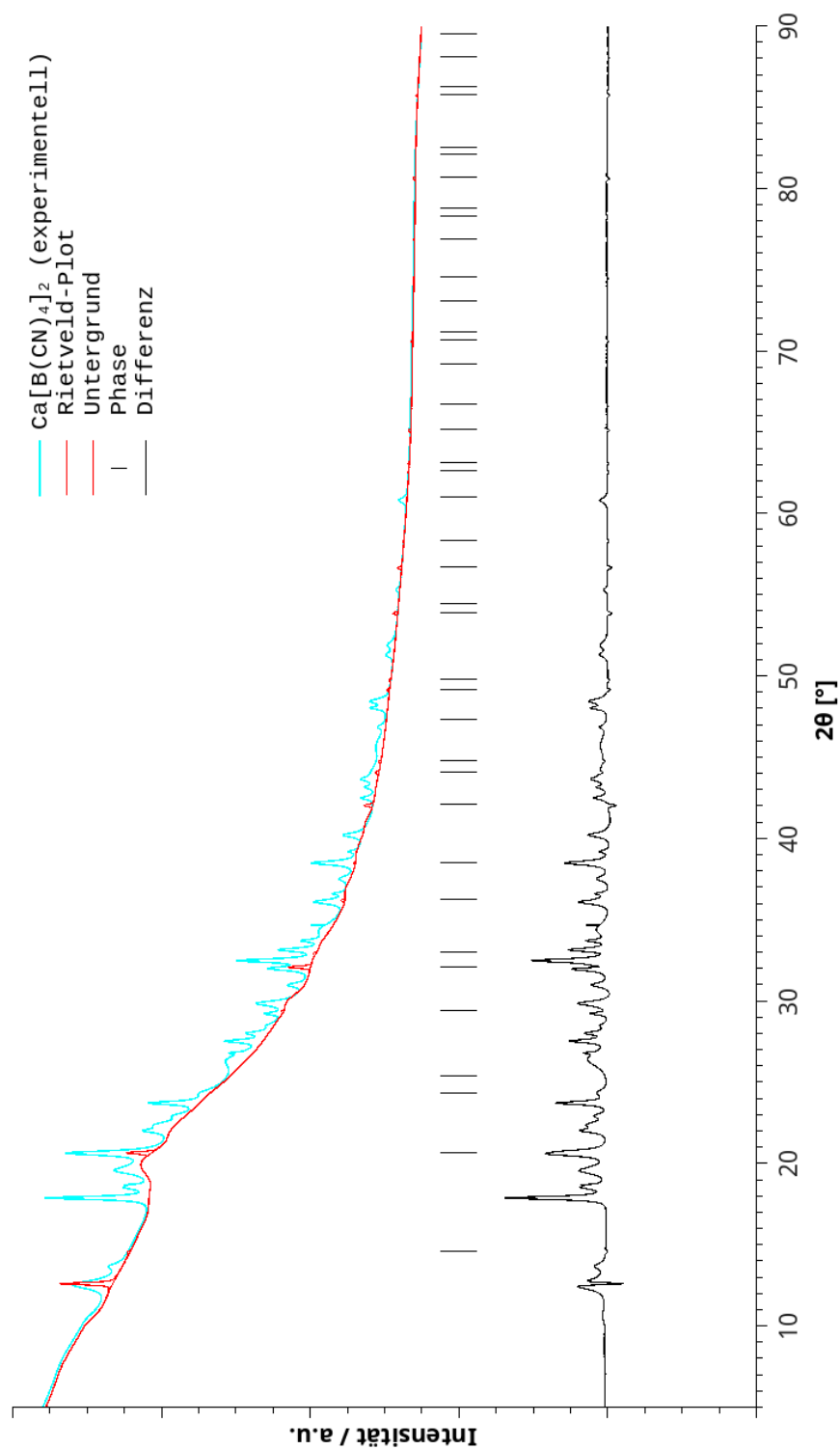


Abbildung B.27.: Pulverdiffraktogramm und aus den Einkristalldaten angepasstes Pattern für die Verbindung $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (durchschnittlicher Bragg R-Faktor = 94,7%; $\chi^2 = 4,7$).

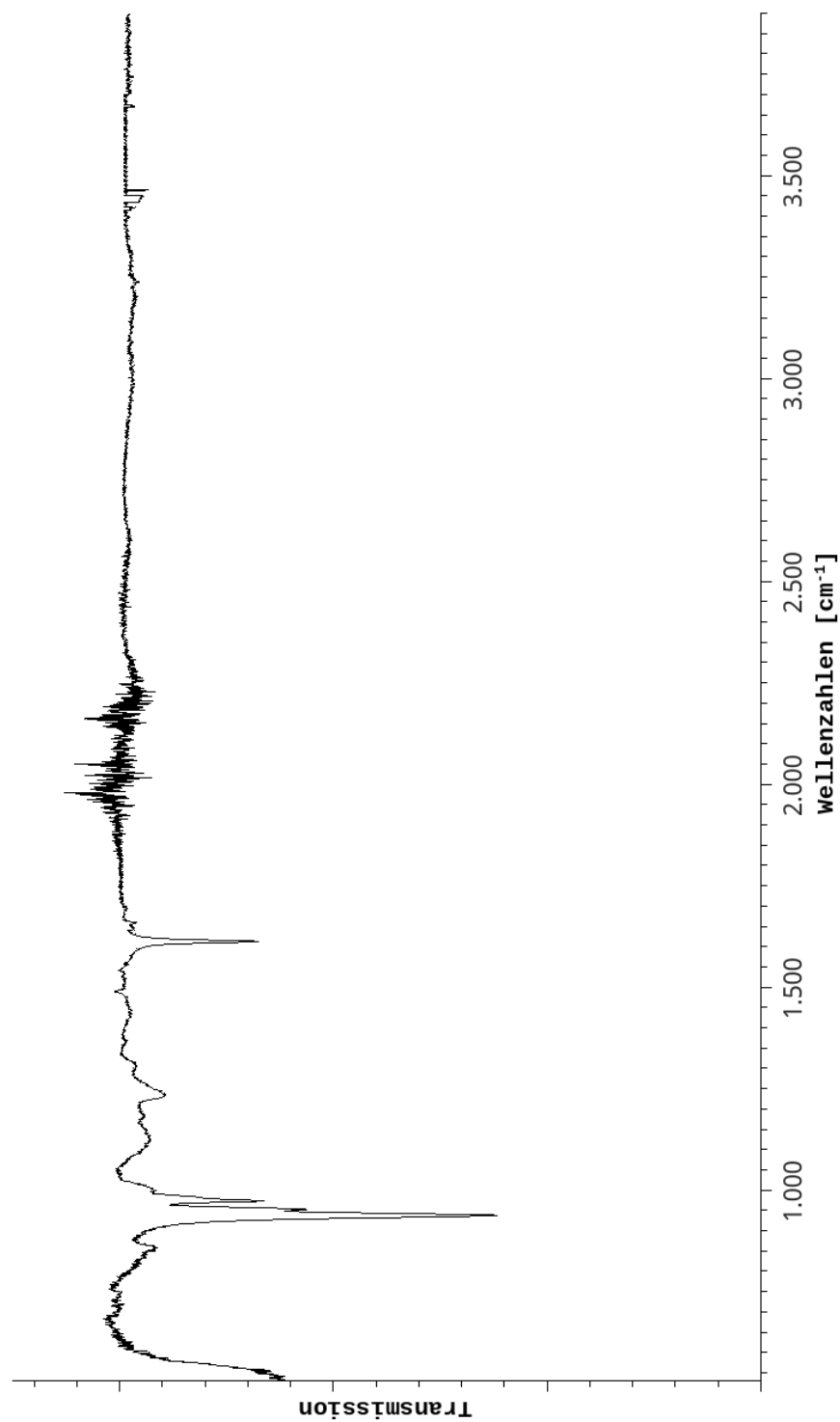


Abbildung B.28.: Experimentelles IR(ATR)-Spektrum der Verbindung $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ im Bereich zwischen 500 - 4000 cm^{-1} .

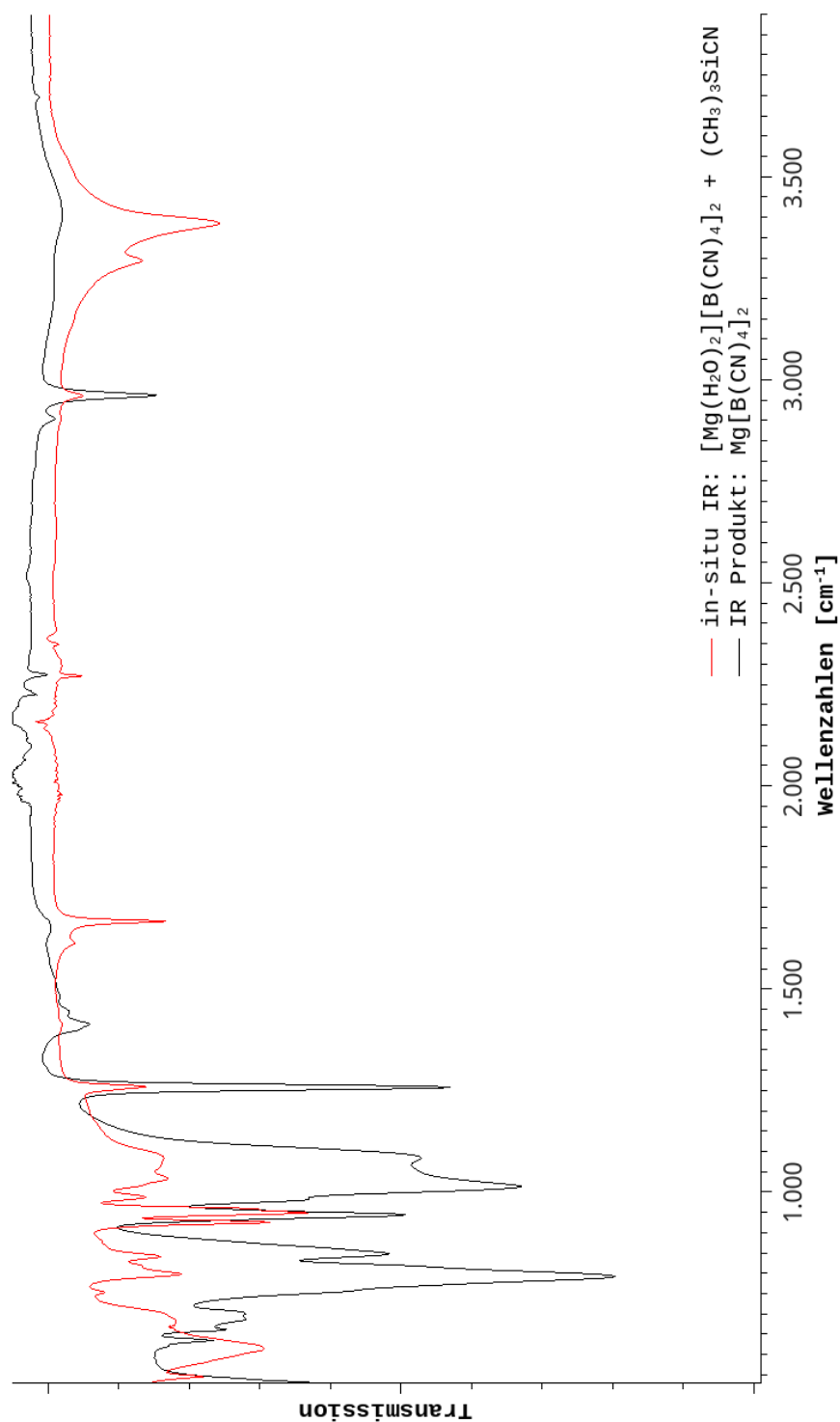


Abbildung B.29.: Experimentelles IR(ATR)-Spektrum des Produktes aus der Umsetzung der Verbindung $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ im Bereich zwischen $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

B.7. Tetra-aqua-di-pyridin-magnesium-di-tetracyanidoborat · H₂O
(7)

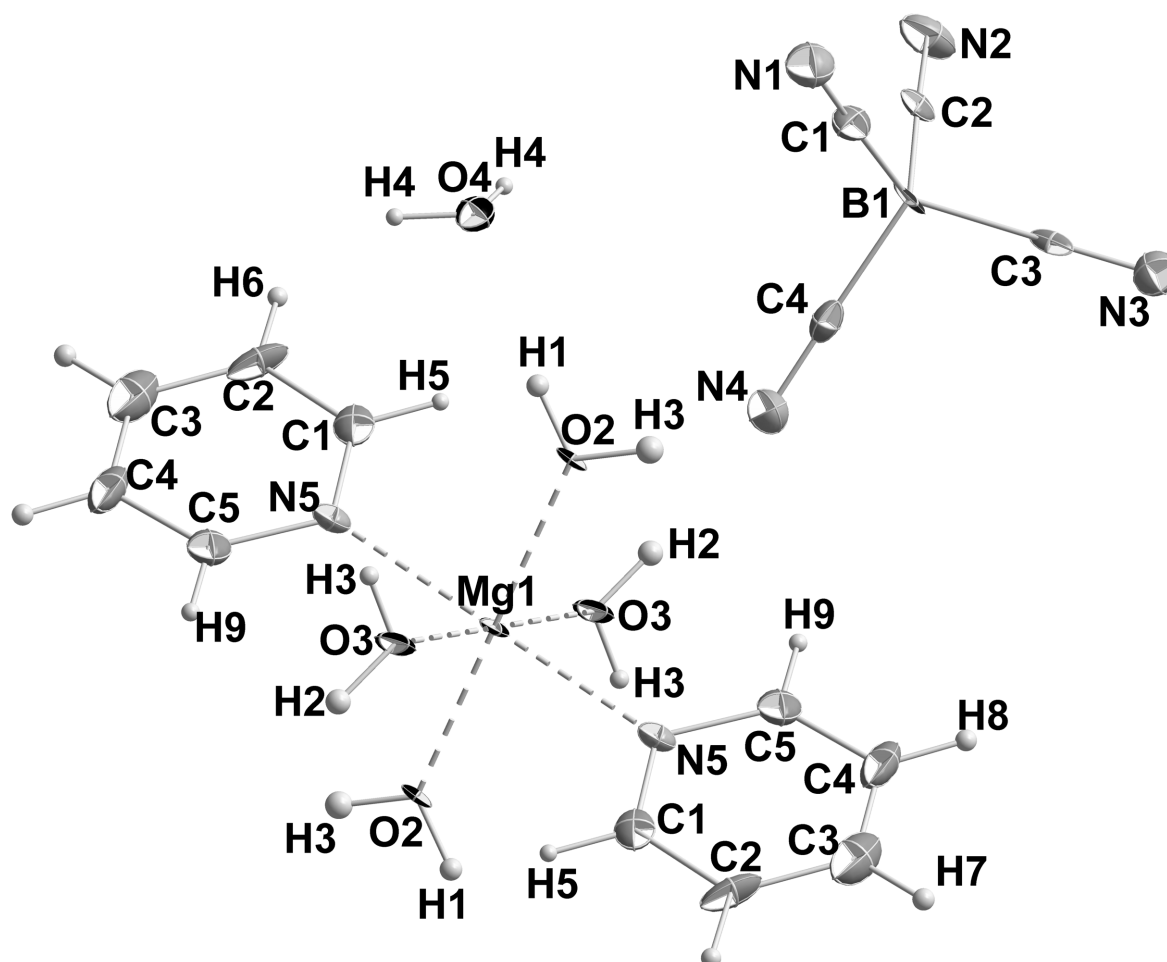


Abbildung B.30.: ORTEP-Plot des Komplexkations und des Anions der Verbindung $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 7.: Kristallografische Daten zu $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel		$\text{MgC}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{O}_5\text{B}_2$	
$Fw/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	502,34	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	0,11
T/K	123(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	42,176
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	7827
Raumgruppe	$C2/c$, Nr. 15	Reflexe (unab.), R_{int}	1521, 0,1957
$a/\text{\AA}$	18,143(4)	GooF on F^2	0,975
$b/\text{\AA}$	8,9686(2)	R , $wR2$ [$I > 4\sigma(I)$] $1^{a,b}$	0,1233, 0,1271
$c/\text{\AA}$	17,332(3)	$R1$, $wR2$ (gesamt) a,b	0,0621, 0,1055
$V/\text{\AA}^3$, Z	2808,0(1), 4	A , B^b	0,0345, 4,2355
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,188	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,849, -0,681

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

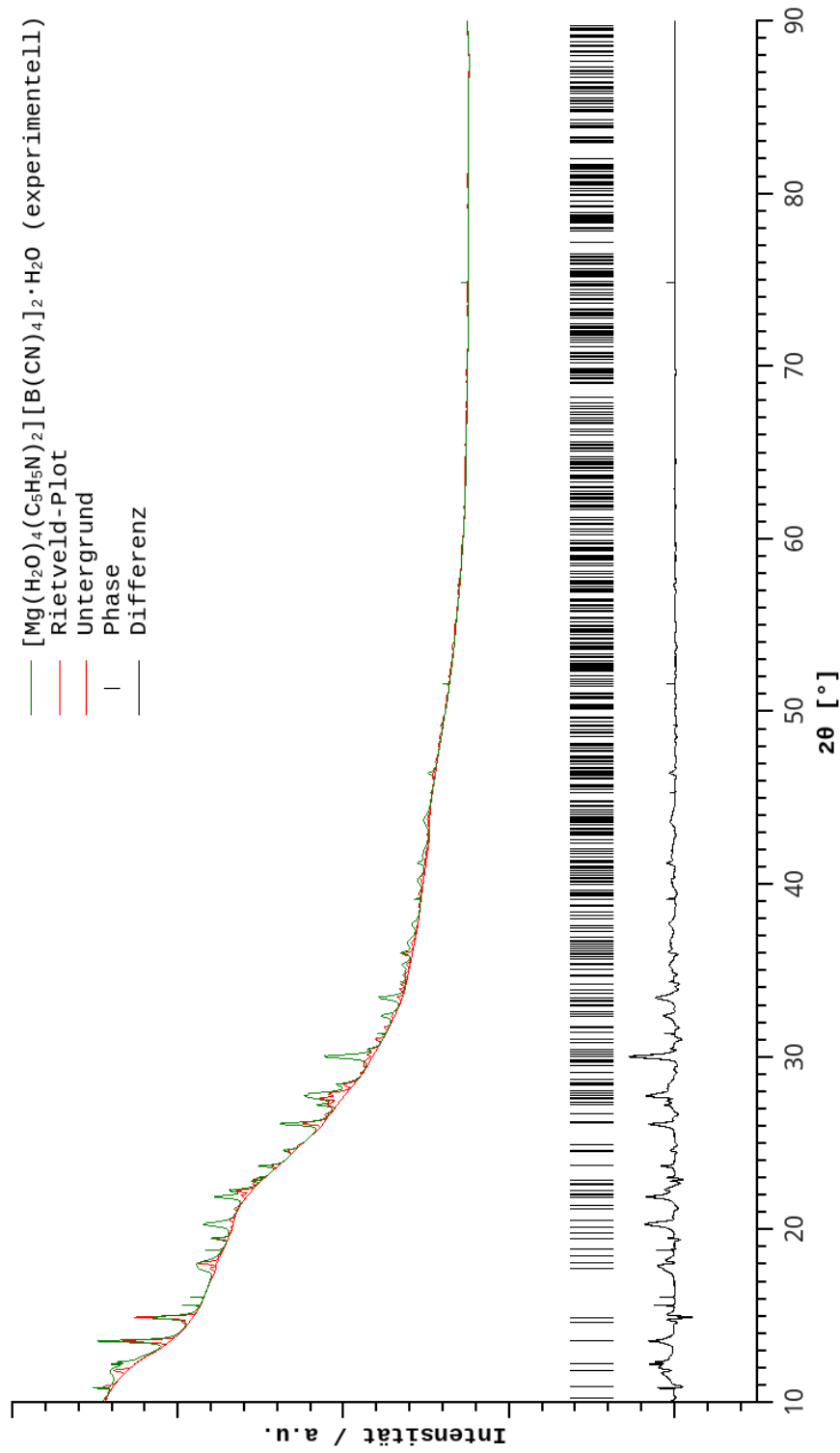


Abbildung B.31.: Pulverdiffraktogramm und aus den Einkristalldaten angepasstes Pattern für die Verbindung $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (durchschnittlicher Bragg R-Faktor = 60,3; $\chi^2 = 1,4$).

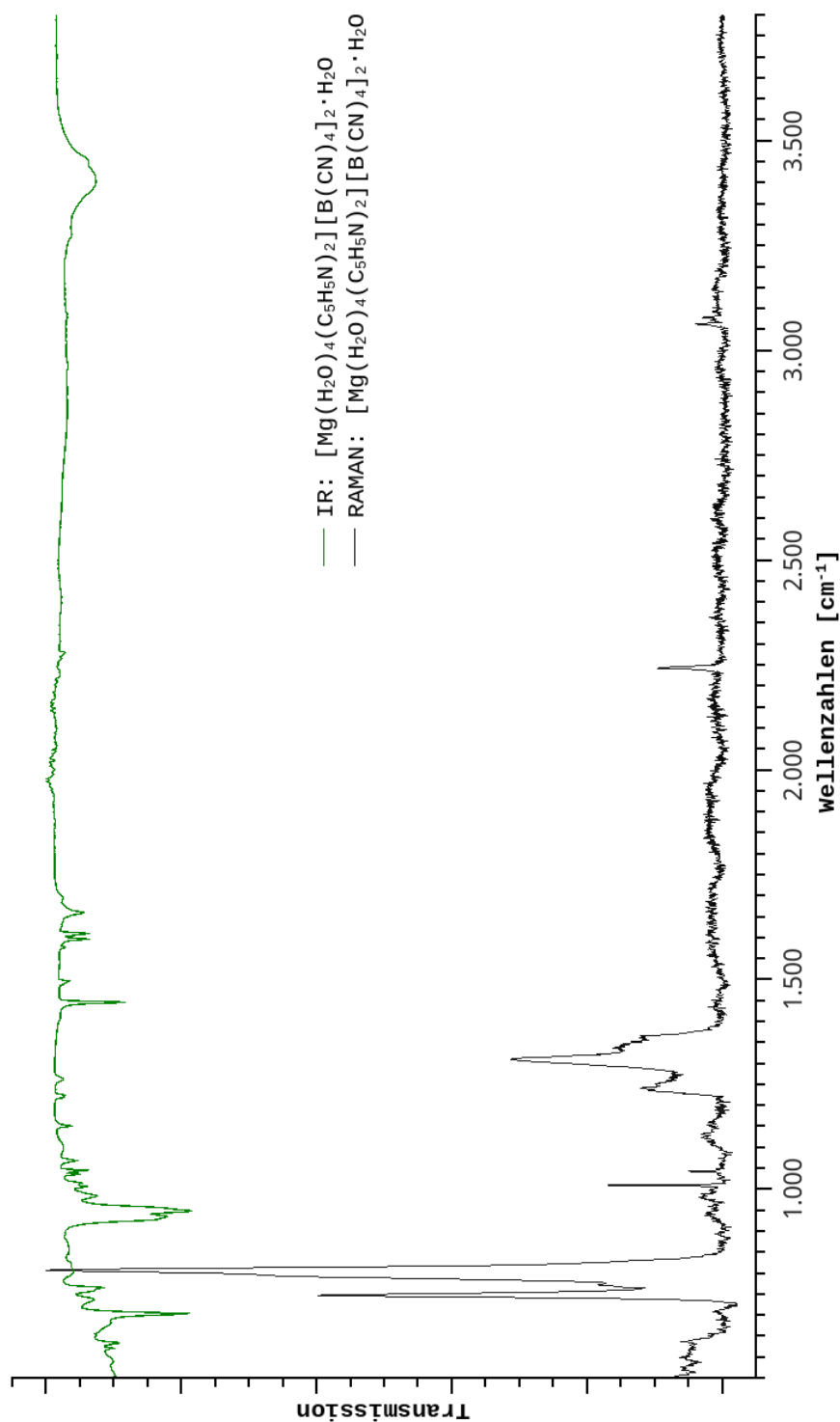


Abbildung B.32.: Experimentelles IR(ATR)-Spektrum sowie RAMAN-Spektrum der Verbindung $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Bereich zwischen 500 - 4000 cm^{-1} .

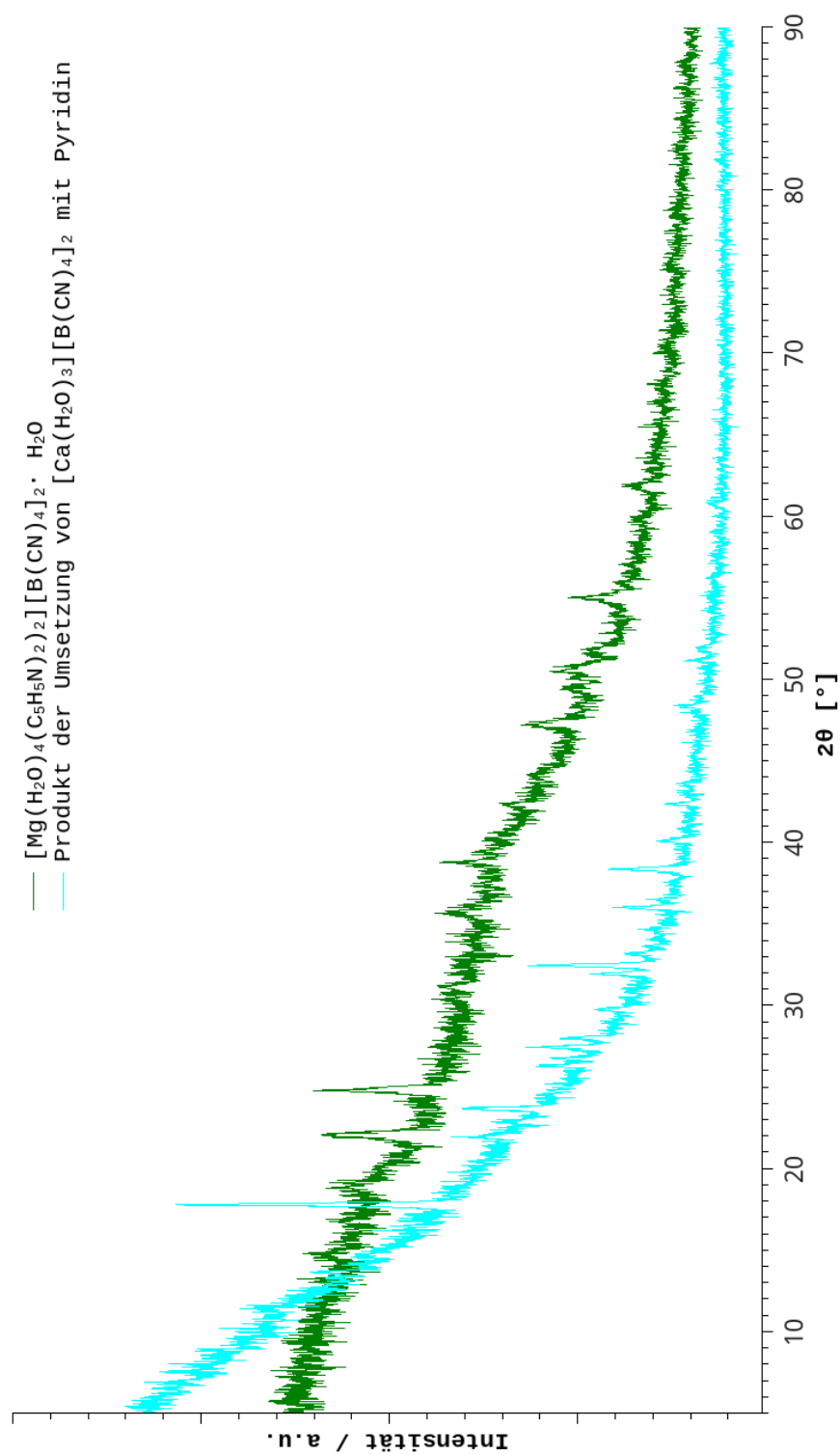


Abbildung B.33.: Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der Umsetzung von $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ mit Pyridin im Vergleich zum Pulverdiffraktogramm der Verbindung $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

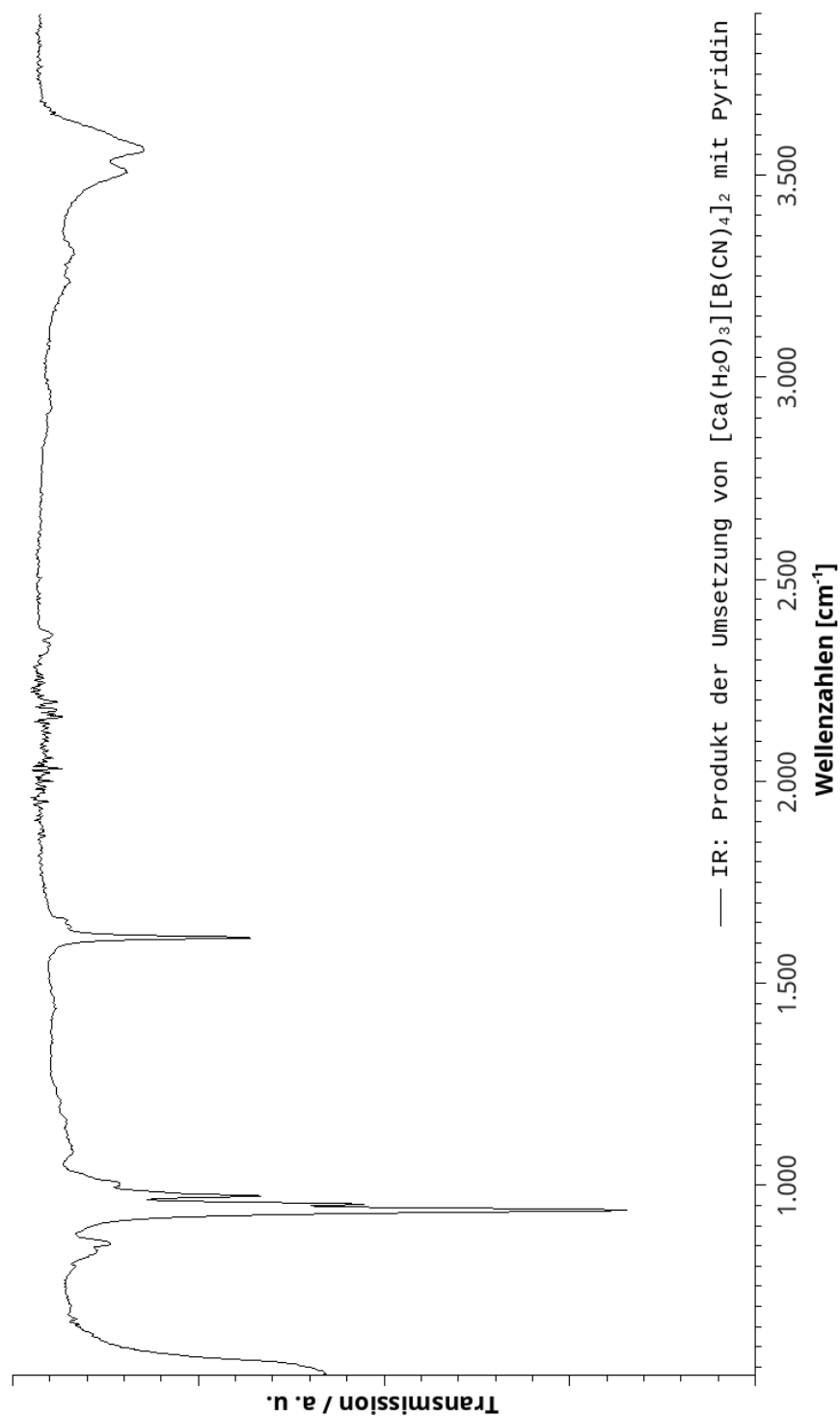


Abbildung B.34.: IR(ATR)-Spektrum des Produktes aus der Umsetzung von $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ mit Pyridin im Bereich zwischen $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

B.8. Penta-aqua-(4,4'-bipyridin)-magnesium-di-tetracyanidoborat · 2 H₂O · 2 (4,4'-bipyridin) (8)

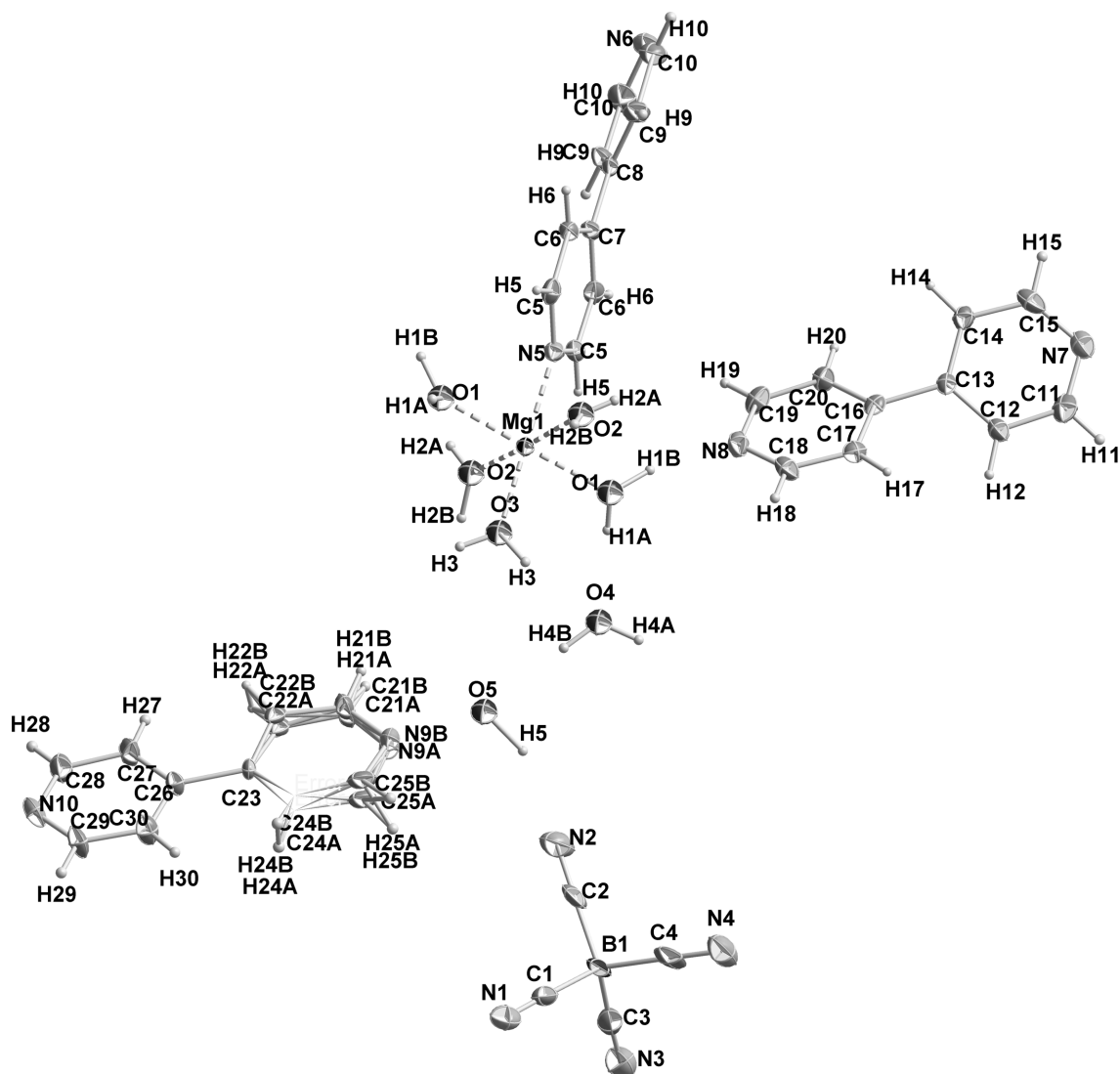


Abbildung B.35.: ORTEP-Plot des Komplexkations und des Anions der Verbindung $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)$. Ein 4,4'-Bipyridin-Molekül ist fehlgeordnet. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 8.: Kristallografische Daten zu $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)$.

Summenformel		$\text{MgH}_{44}\text{O}_7\text{C}_{38}\text{N}_{14}\text{B}_2$	
$Fw/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	854,77	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	0,10
T/K	293(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	39,92
Kristallsystem	orthorhombisch	Reflexe (gesamt)	13697
Raumgruppe	$Pccn$, Nr. 56	Reflexe (unab.), R_{int}	2889, 0,0866
$a/\text{\AA}$	7,196(2)	GooF on F^2	1,152
$b/\text{\AA}$	26,433(5)	$R, wR2 [I > 4\sigma(I)]$ $1^{a,b}$	0,0873, 0,1222
$c/\text{\AA}$	32,809(7)	$R1, wR2$ (gesamt) a,b	0,0583, 0,1118
$V/\text{\AA}^3, Z$	6241(2), 4	A, B^b	0,0361, 9,0655
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,255	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,216, -0,262

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

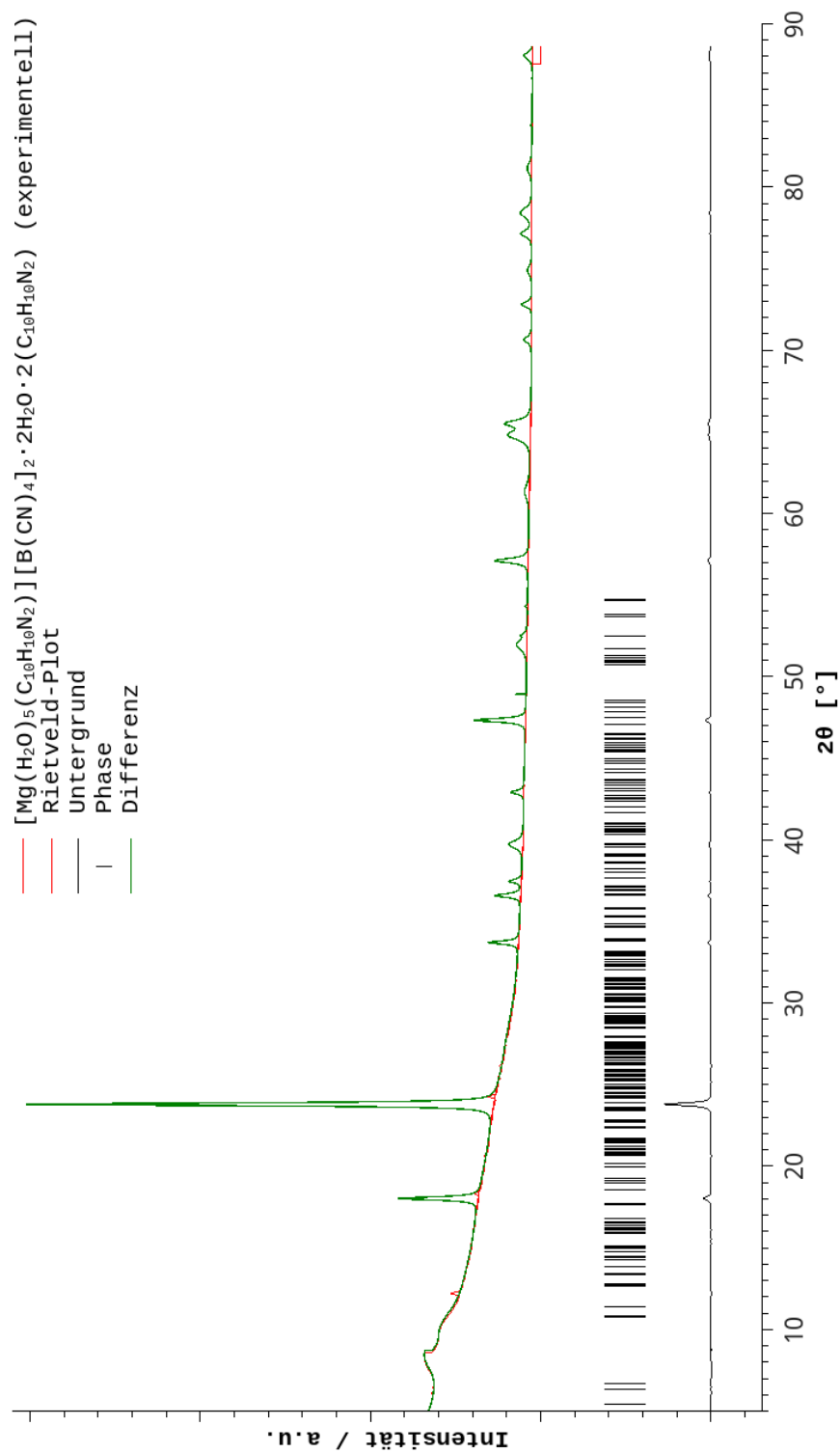


Abbildung B.36.: Pulverdiffraktogramm und aus den Einkristalldaten angepasstes Pattern für die Verbindung $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)$ (durchschnittlicher Bragg R-Faktor = 98,2; $\chi^2 = 12,2$).

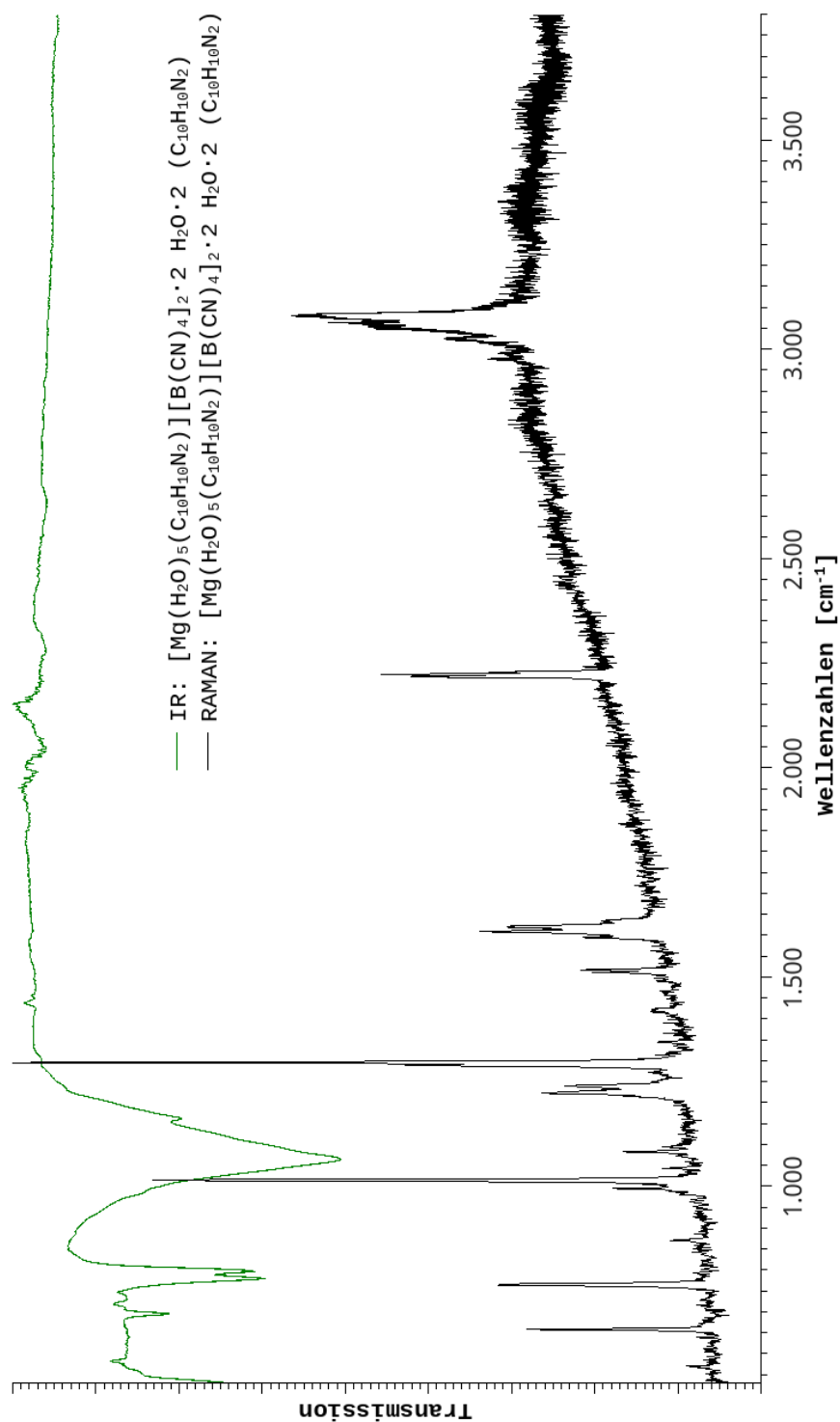


Abbildung B.37.: Experimentelles IR(ATR)-Spektrum sowie experimentell aufgenommenes RAMAN-Spektrum der Verbindung $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)] [\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)$ im Bereich zwischen $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

B.9. Tetra-aqua-di-(4,4'-bipyridin)-calcium-di-tetracyanidoborat · (4,4'-bipyridin) (9)

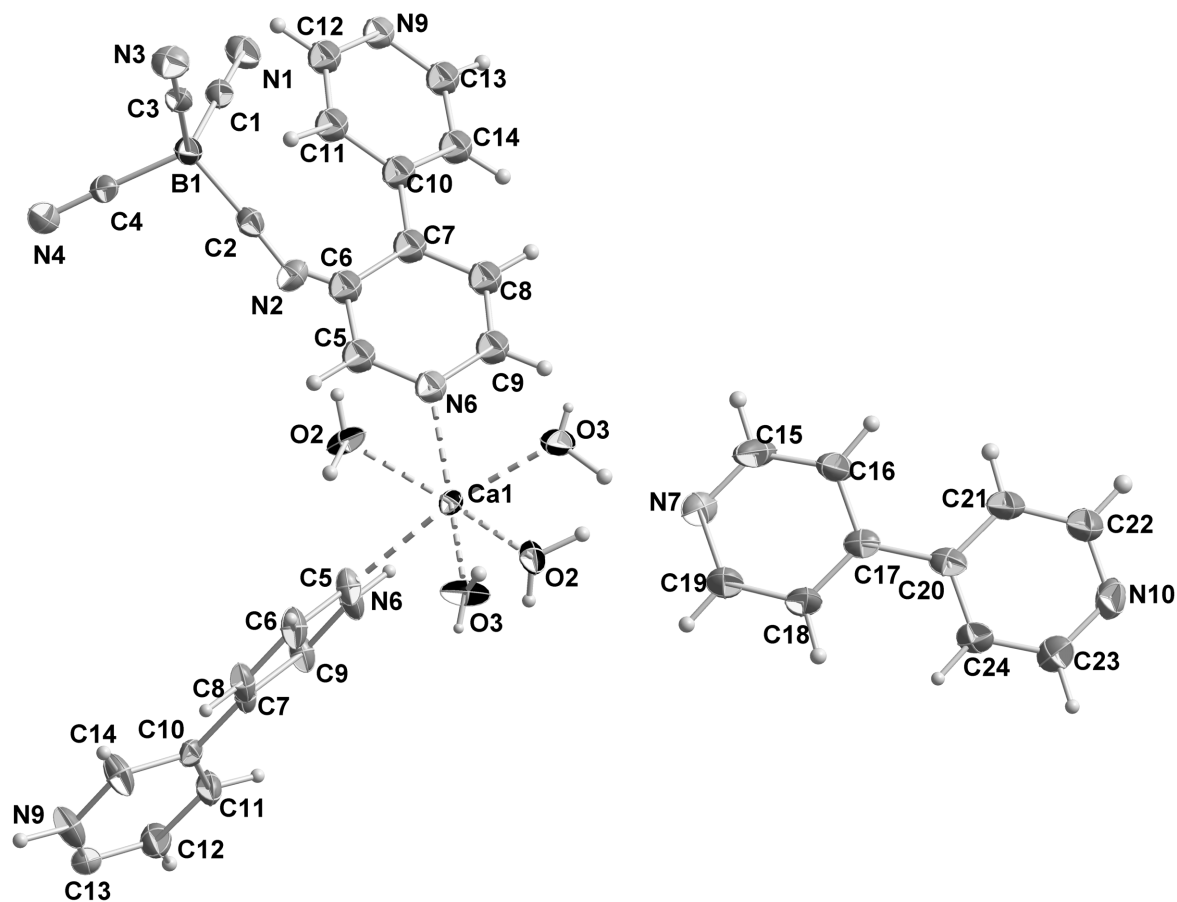


Abbildung B.38.: ORTEP-Plot des Komplexkations und des Anions in der Verbindung $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 9.: Kristallografische Daten zu $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$.

Summenformel		CaC₃₈H₃₂N₁₄O₄B₂	
$Fw/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	810,45	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	0,18
T/K	123(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	49,032
Kristallsystem	orthorhombisch	Reflexe (gesamt)	18465
Raumgruppe	$Fdd2$, Nr. 43	Reflexe (unab.), R_{int}	4010, 0,0646
$a/\text{\AA}$	28,165(6)	GooF on F^2	1,051
$b/\text{\AA}$	37,115(7)	R , $wR2$ [$I > 4\sigma(I)$] $1^{a,b}$	0,0634, 0,0868
$c/\text{\AA}$	9,634(2)	$R1$, $wR2$ (gesamt) a,b	0,0425, 0,0802
$V/\text{\AA}^3$, Z	10071(4), 8	A , B^b	0,0401, 5,6219
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,278	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,154, -0,329

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

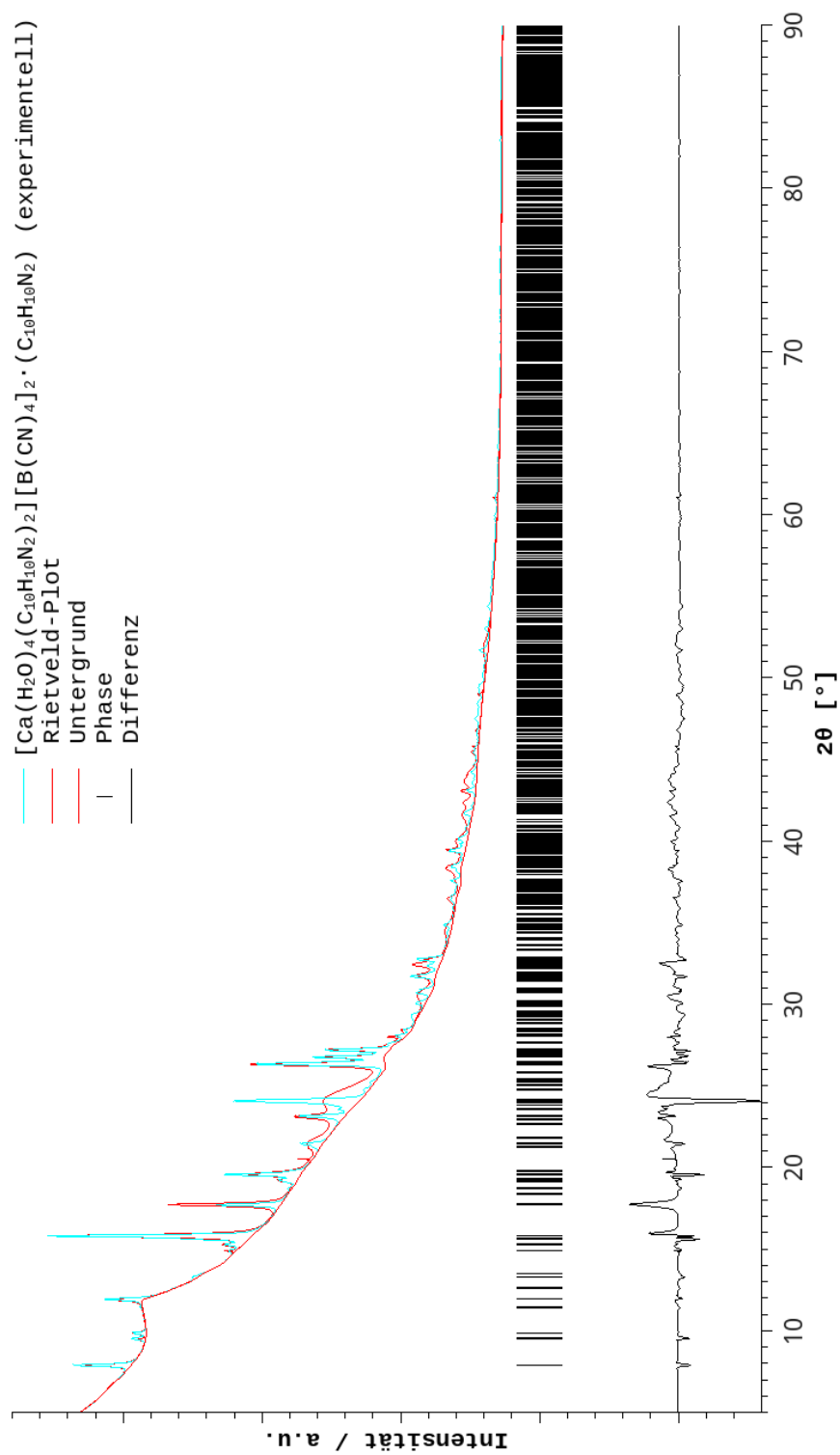


Abbildung B.39.: Pulverdiffraktogramm und aus den Einkristalldaten angepasstes Pattern für die Verbindung $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ (durchschnittlicher Bragg R-Faktor = 26,8; $\chi^2 = 1,3$).

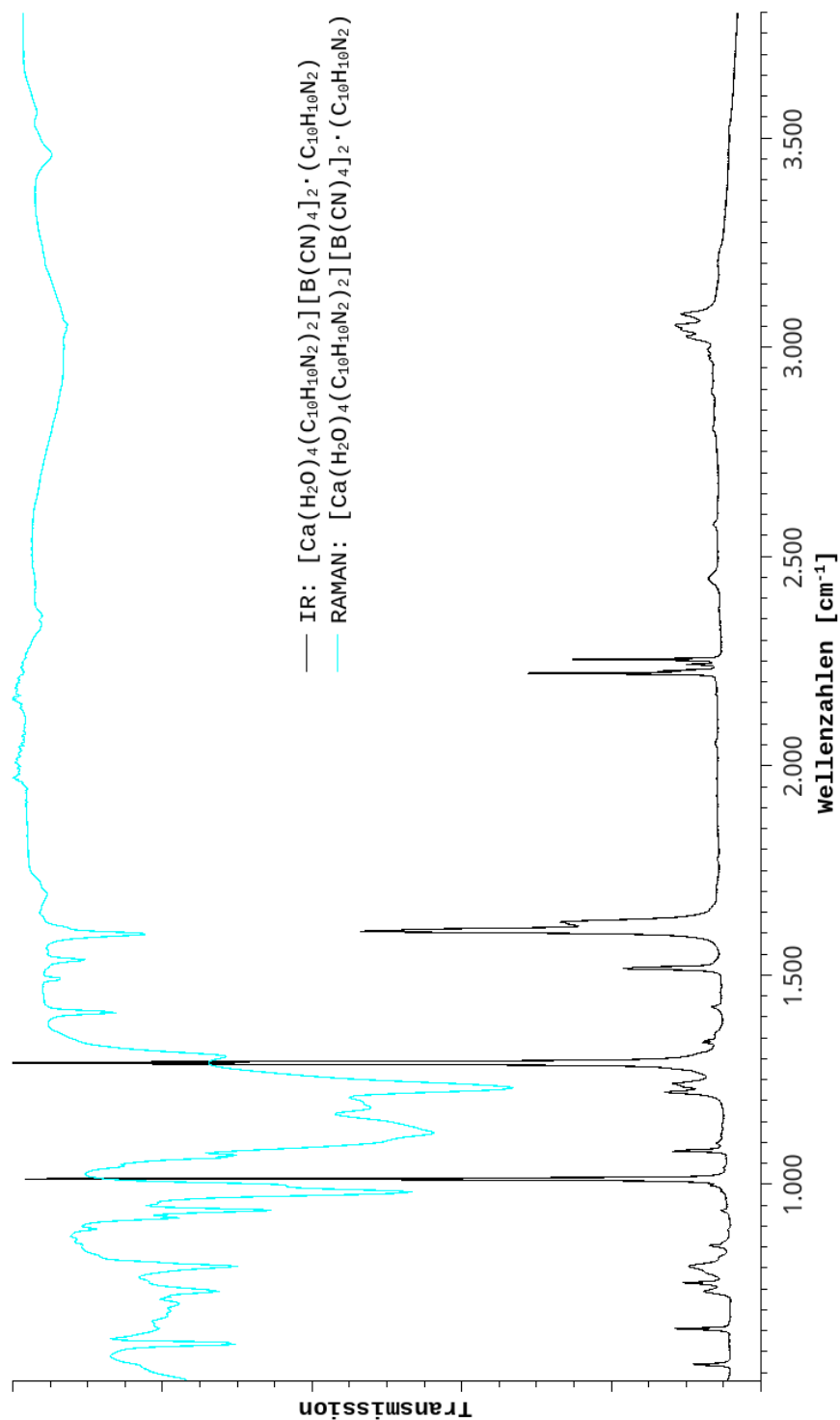


Abbildung B.40.: Experimentelles IR(ATR)-Spektrum sowie experimentell aufgenommenes RAMAN-Spektrum der Verbindung $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ im Bereich zwischen 500 - 4000 cm^{-1} .

B.10. Calcium-tetracyanidoborat- bis(trifluoromethylsulfonyl)amid · H₂O (10)

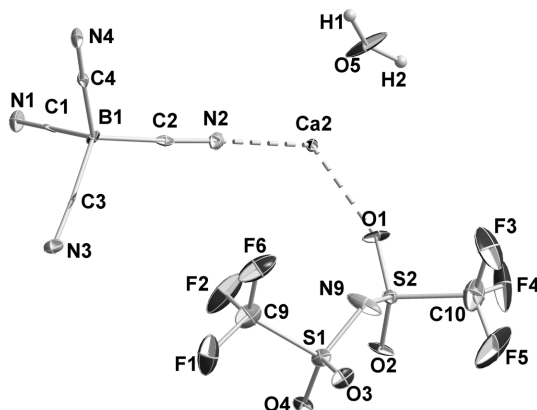


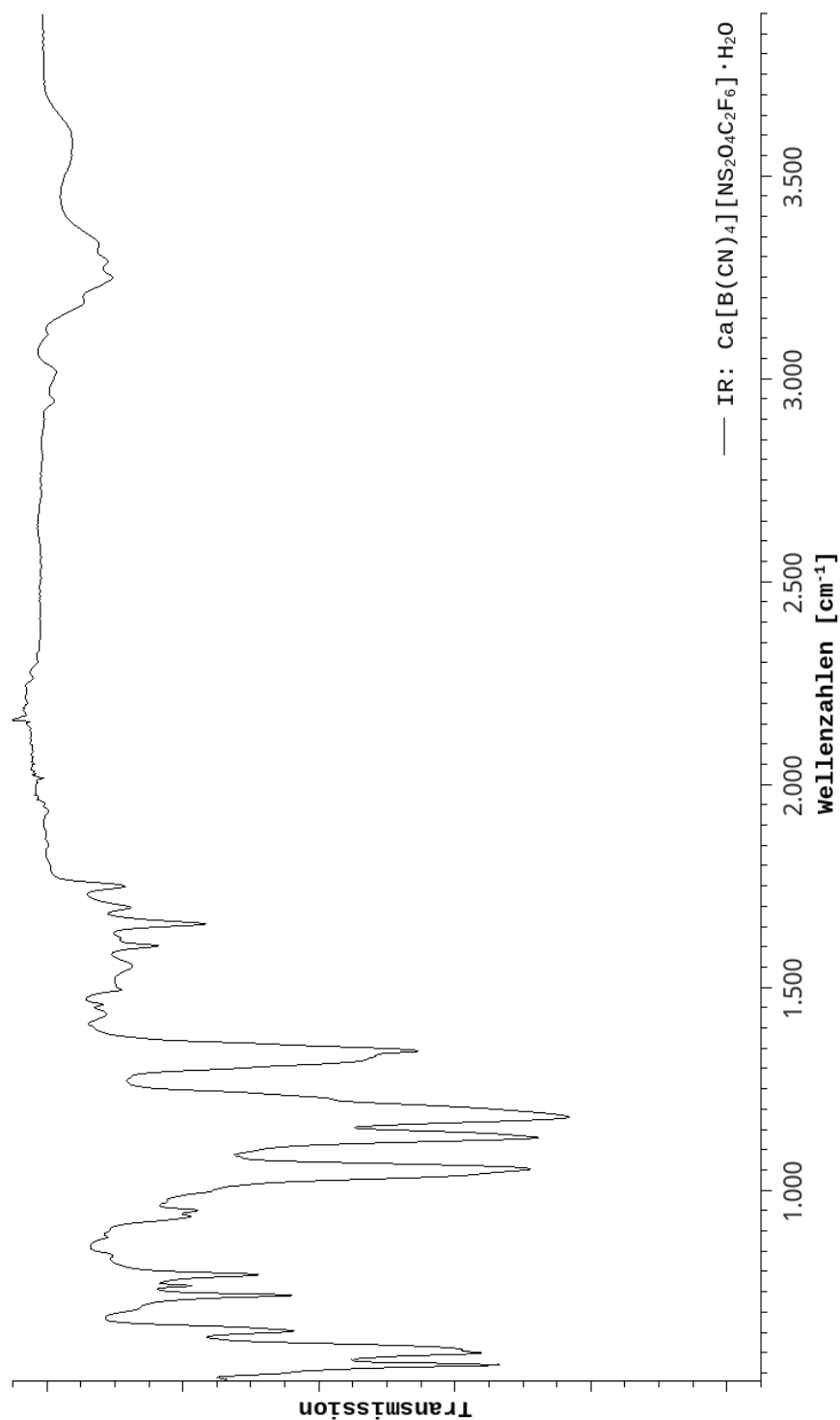
Abbildung B.41.: ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 10.: Kristallografische Daten zu $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Summenformel		$\text{CaBC}_6\text{N}_5\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_6\text{H}_2$	
$F_w/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	453,12	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	0,64
T/K	123(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	39,322
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	15538
Raumgruppe	Cc , Nr. 9	Reflexe (unab.), R_{int}	3964, 0,0624
$a/\text{\AA}$	25,9973(2)	GooF on F^2	0,996
$b/\text{\AA}$	11,0925(9)	$R, wR2 [I > 4\sigma(I)]$ ^{a,b}	0,0949, 0,1719
$c/\text{\AA}$	17,3406(2)	$R1, wR2$ (gesamt) ^{a,b}	0,0949, 0,1719
$V/\text{\AA}^3, Z$	4716,88(2),	A, B^b	0,0954, 51,6784
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,614	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	1,537, -0,549

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P)]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$



— IR: $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4][\text{NS}_2\text{O}_4\text{C}_2\text{F}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Abbildung B.42.: Experimentelles IR(ATR)-Spektrum der Verbindung $\text{Ca}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Bereich zwischen 500 - 4000 cm^{-1} .

B.11. Strontium-tetracyanidoborat- bis(trifluoromethylsulfonyl)amid · CH₃CN (11)

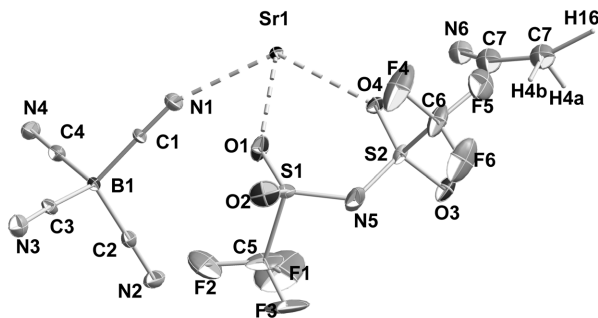


Abbildung B.43.: ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 11.: Kristallografische Daten zu $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Summenformel		$\text{SrBC}_9\text{N}_6\text{S}_2\text{F}_6\text{H}_3$	
$F_w/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	471,71	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	3,35
T/K	123(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	22,95 - 57,38
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	339034
Raumgruppe	Cc , Nr. 9	Reflexe (unab.), R_{int}	4681, 0,0568
$a/\text{\AA}$	26,6308(5)	GooF on F^2	1,405
$b/\text{\AA}$	11,4967(2)	$R, wR2 [I > 4\sigma(I)]$ ^{1a,b}	0,0461, 0,4424
$c/\text{\AA}$	17,7669(4)	$R1, wR2$ (gesamt) ^{a,b}	0,0718, 0,0868
$V/\text{\AA}^3, Z$	5127(2),	A, B^b	0,0402, 5,6009
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,654	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,154, -0,329

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P); \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

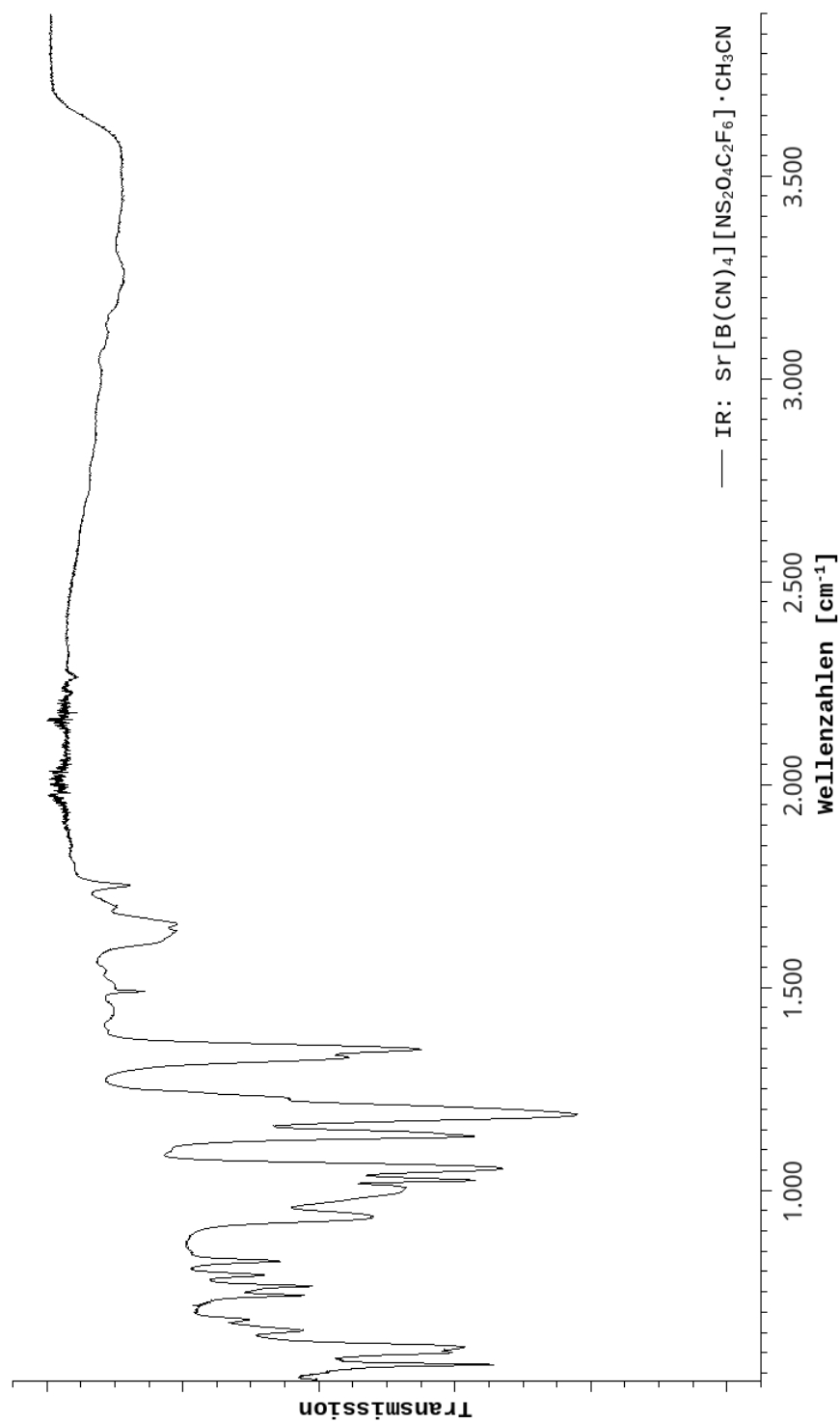


Abbildung B.44.: Experimentelles IR(ATR)-Spektrum der Verbindung $\text{Sr}[\text{B}(\text{CN})_4](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ im Bereich zwischen 500 - 4000 cm^{-1} .

B.12. Pyridinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)amid (12)

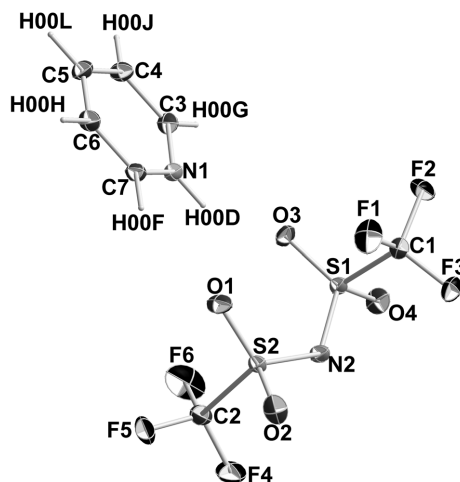


Abbildung B.45.: ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 12.: Kristallografische Daten zu $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}](\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$.

Summenformel		$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{F}_6$	
$Fw/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	360,25	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	0,52
T/K	123(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	80,10
Kristallsystem	orthorhombisch	Reflexe (gesamt)	33169
Raumgruppe	$P2_12_12_1$, Nr. 19	Reflexe (unab.), R_{int}	7776, 0,0344
$a/\text{\AA}$	9,095(2)	GooF on F^2	1,054
$b/\text{\AA}$	9,578(2)	$R, wR2 [I > 4\sigma(I)]$ ^{a,b}	0,0517, 0,0846
$c/\text{\AA}$	14,472(3)	$R1, wR2$ (gesamt) ^{a,b}	0,0380, 0,0805
$V/\text{\AA}^3, Z$	1260,7(5), 4	A, B^b	0,0407, 0,2109
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,898	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,483, -0,478

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P)]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

B.13. Pyridinium-tetracyanidoborat (13)

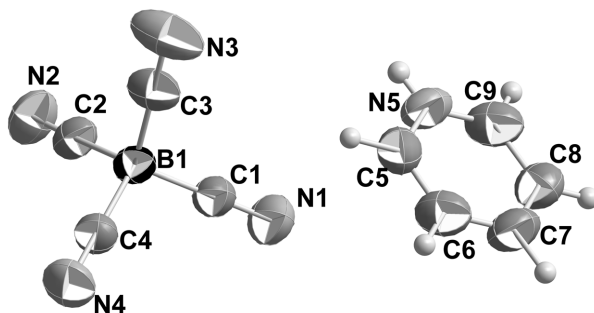


Abbildung B.46.: ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 13.: Kristallografische Daten zu $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][\text{B}(\text{CN})_4]$.

Summenformel		$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{F}_6$	
$F_w/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	195	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	0,08
T/K	173	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	26,21
Kristallsystem	orthorhombisch	Reflexe (gesamt)	2637
Raumgruppe	$Pbca$, Nr. 61	Reflexe (unab.), R_{int}	1909, 0,031
$a/\text{\AA}$	13,200(3)	GooF on F^2	1,036
$b/\text{\AA}$	7,600(2)	$R, wR2 [I > 4\sigma(I)]$ ^{1a,b}	0,0412, 0,1077
$c/\text{\AA}$	21,300(4)	$R1, wR2$ (gesamt) ^{a,b}	0,0600, 0,1229
$V/\text{\AA}^3, Z$	2136,8(7), 8	A, B^b	0,0530, 0,2879
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,212	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,16, -0,15

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

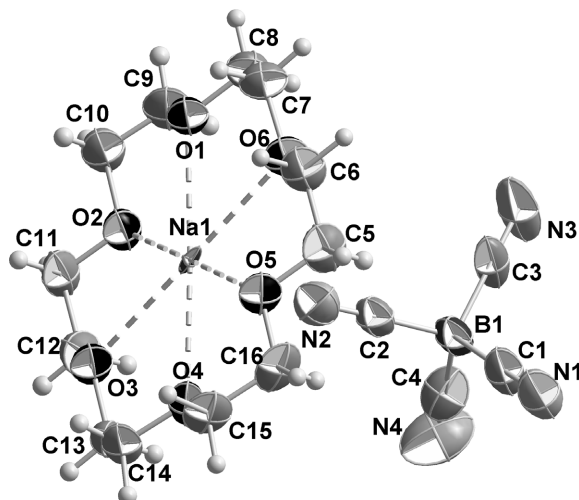
B.14. ([18]-Krone-6)-natrium-tetracyanidoborat (14)

Abbildung B.47.: ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 14.: Kristallografische Daten zu $[\text{Na}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]$.

Summenformel		$\text{NaC}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{BN}_4$	
$F_w/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	402,19	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	0,103
T/K	293(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	48.892
Kristallsystem	orthorhombisch	Reflexe (gesamt)	12476
Raumgruppe	$Pca2_1$, Nr. 29	Reflexe (unab.), R_{int}	3671, 0,0506
$a/\text{\AA}$	17,704(4)	GooF on F^2	1,101
$b/\text{\AA}$	9,173(2)	$R, wR2 [I > 4\sigma(I)]$ ^{1a,b}	0,0885, 0,1737
$c/\text{\AA}$	14,206(3)	$R1, wR2$ (gesamt) ^{a,b}	0,0626, 0,1571
$V/\text{\AA}^3, Z$	2307,0(9), 4	A, B^b	0,0498, 0,3105
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,158	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,13, -0,04

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

B.15. Tri-aqua-([18]-Krone-6)-strontium-ditetracyanidoborat · 2 H₂O · 2 ([18]-Krone-6) (15)

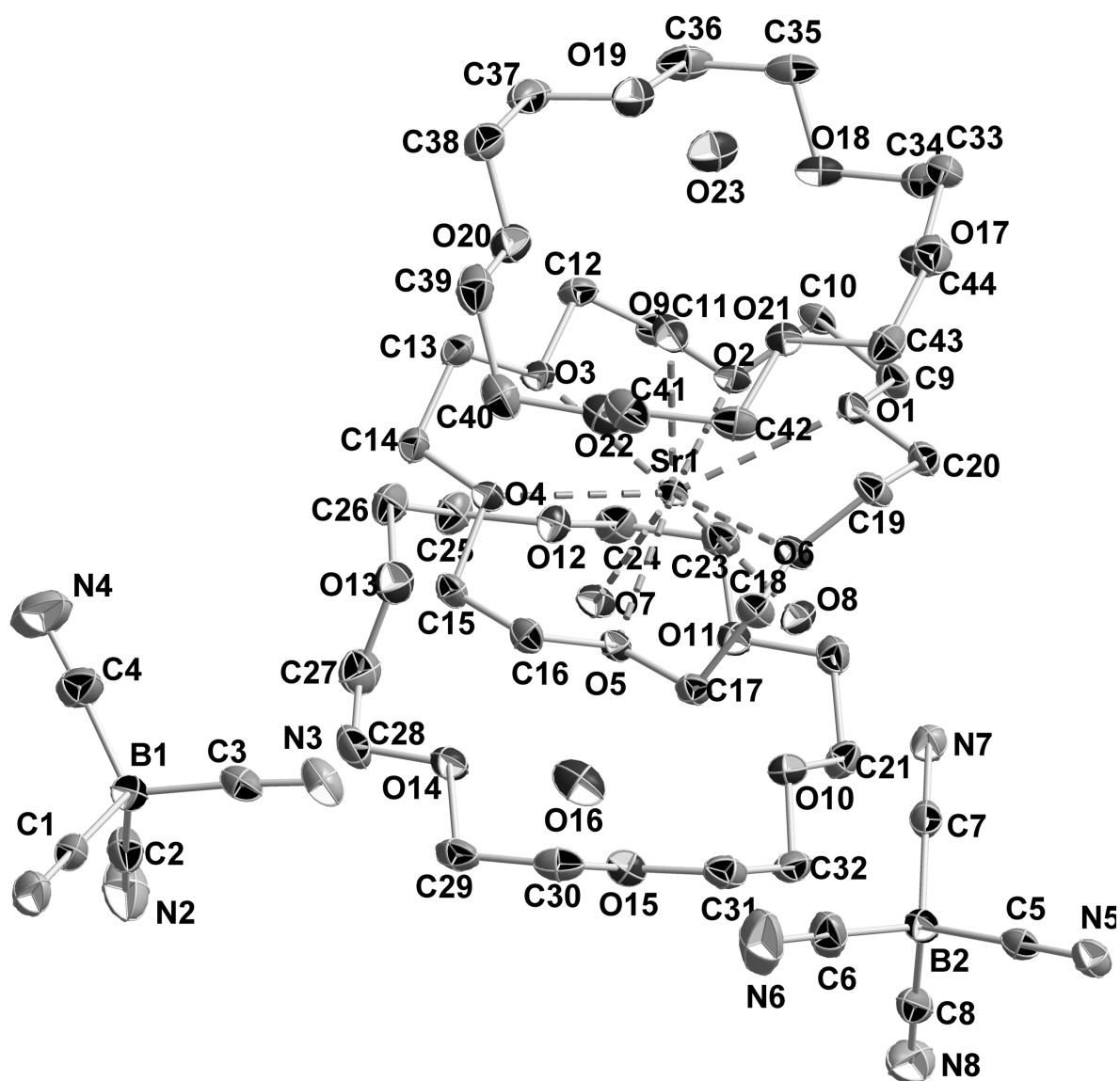


Abbildung B.48.: ORTEP-Plot des Komplexkations und des Anions der Verbindung [Sr(H₂O)₃(C₁₂H₂₄O₆)] [B(CN)₄]₂ · 2 H₂O · 2 (C₁₂H₂₄O₆). Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Wasserstoffatome wurden nicht dargestellt

Tabelle 15.: Kristallografische Daten zu $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$.

Summenformel		$\text{SrH}_{82}\text{O}_{23}\text{C}_{44}\text{B}_2\text{N}_8$	
$Fw/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1200,42	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	0,71
T/K	123(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	64,998
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	212872
Raumgruppe	$P2_1/n$, Nr. 14	Reflexe (unab.), R_{int}	22123, 0,1008
$a/\text{\AA}$	14,415(6)	GooF on F^2	1,006
$b/\text{\AA}$	20,921(8)	$R, wR2 [I > 4\sigma(I)]$ $1^{a,b}$	0,1013, 0,1281
$c/\text{\AA}$	21,076(8)	$R1, wR2$ (gesamt) a,b	0,0453, 0,1013
$V/\text{\AA}^3, Z$	6112(4), 4	A, B^b	0,0615, 2,3675
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,447	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	1,388, -1,190

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P)]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

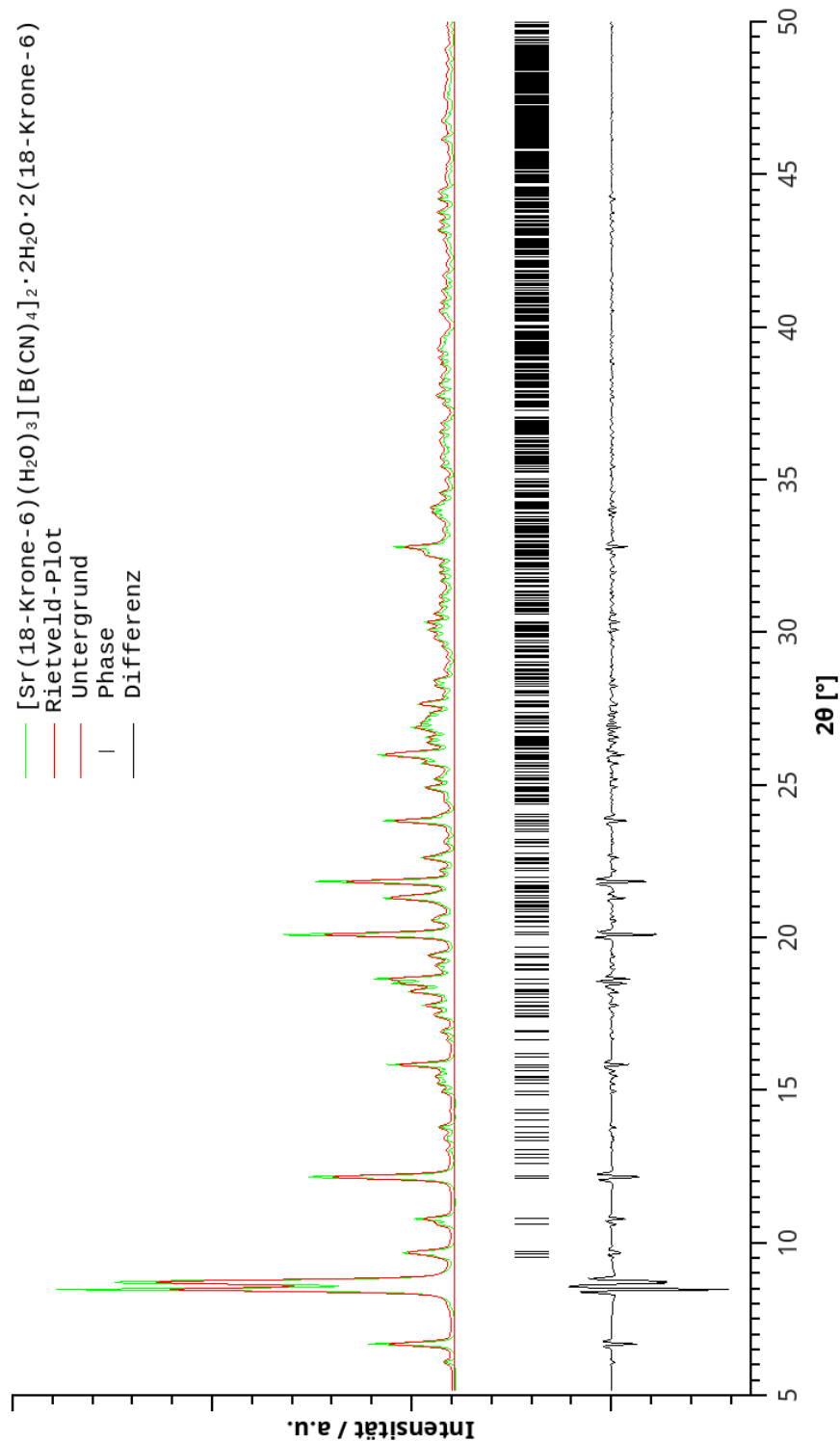


Abbildung B.49.: Pulverdiffraktogramm und aus den Einkristalldaten angepasstes Pattern für die Verbindung $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ (durchschnittlicher Bragg R-Faktor = 2,5; $\chi^2 = 1,2$).

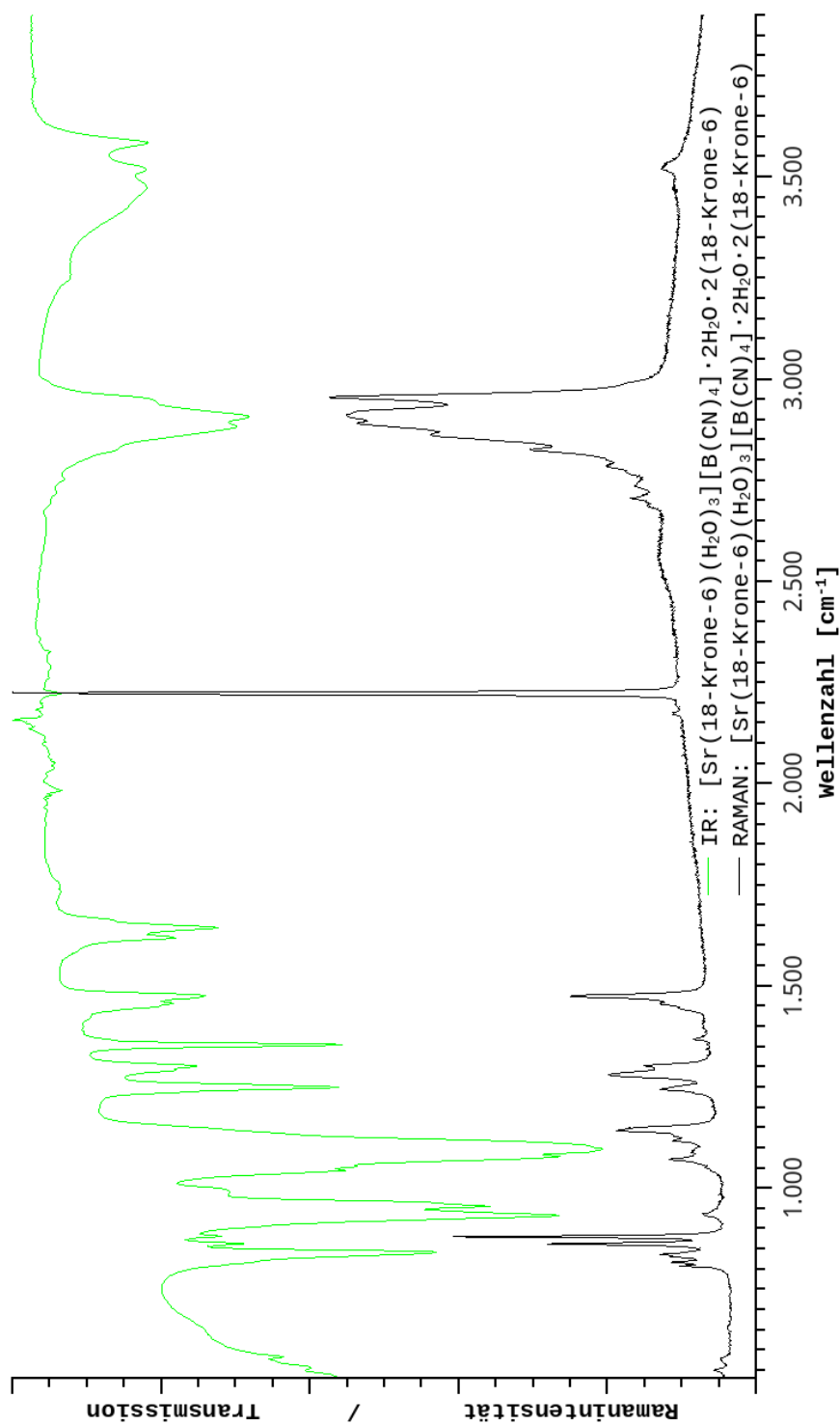


Abbildung B.50.: IR(ATR)-Spektren und RAMAN-Spektren der Verbindung $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ im Bereich zwischen 510 - 3900 cm^{-1} .

B.16. Nona-aqua-europium-tri-tetracyanidoborat · 3 ([18]-Krone-6) (16)

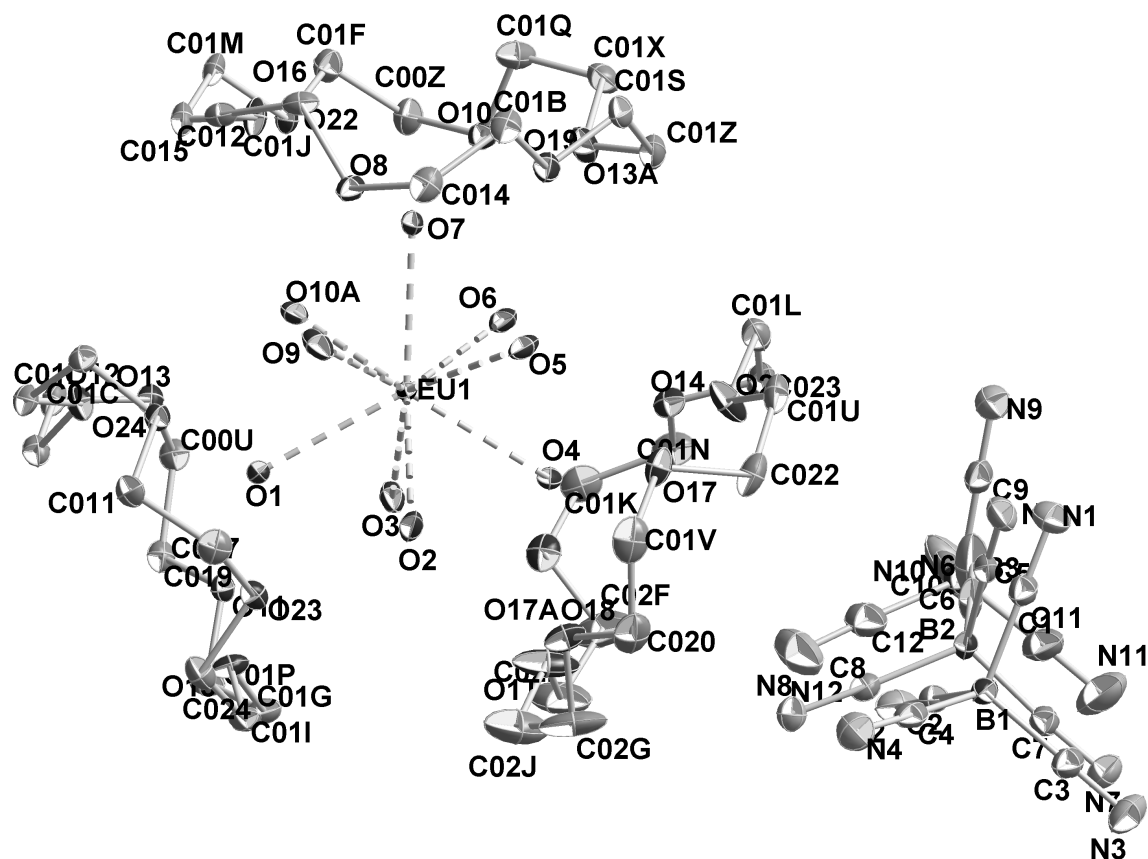


Abbildung B.51.: ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Wasserstoffatome wurden nicht dargestellt.

Tabelle 16.: Kristallografische Daten zu $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$.

Summenformel		$\text{EuH}_{90}\text{O}_{27}\text{B}_3\text{C}_{48}\text{N}_{12}$	
$Fw/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1451,68	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	0,98
T/K	123(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	64,16
Kristallsystem	triklin	Reflexe (gesamt)	228112
Raumgruppe	$P\bar{1}$, Nr. 2	Reflexe (unab.), R_{int}	24273, 0,1191
$a/\text{\AA}$	14,568(4)	GooF on F^2	1,067
$b/\text{\AA}$	15,564(4)	$R, wR2 [I > 4\sigma(I)]$ ^{a,b}	0,0909, 0,0936
$c/\text{\AA}$	18,841(4)	$R1, wR2$ (gesamt) ^{a,b}	0,0549, 0,0936
$V/\text{\AA}^3, Z$	3478,2(2), 2	A, B^b	0,0259, 5,8377
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,382	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	2,409, -0,925

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

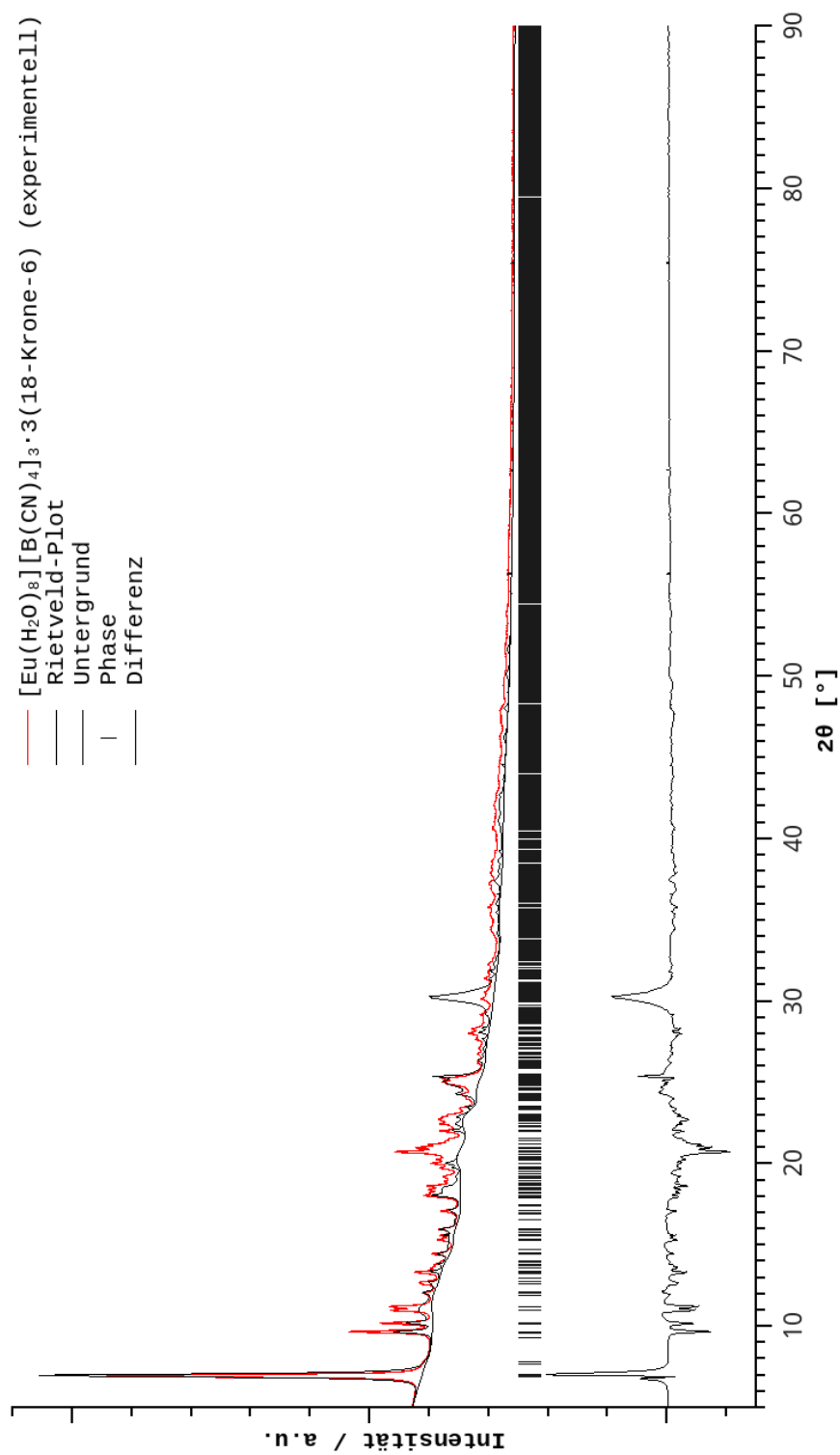


Abbildung B.52.: Pulverdiffraktogramm und aus den Einkristalldaten angepasstes Pattern für die Verbindung $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3 (\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ (durchschnittlicher Bragg R-Faktor = 33,2; $\chi^2 = 4,8$).

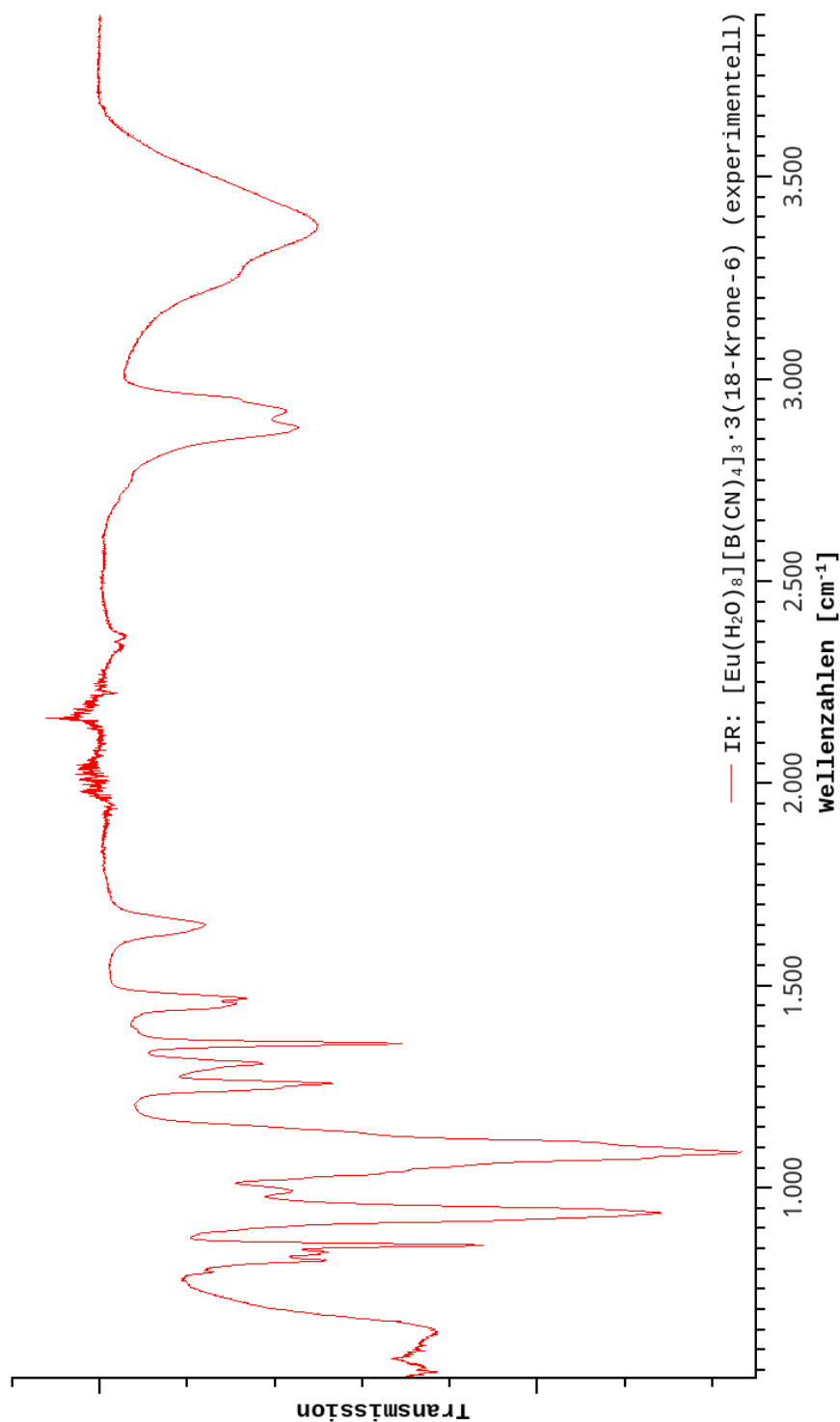


Abbildung B.53.: IR(ATR)-Spektrum der Verbindung $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{B}(\text{CN})_4]_3 \cdot 3(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)$ im Bereich zwischen $500 - 3900 \text{ cm}^{-1}$.

B.17. Di-aqua-rubidium-tetracyanidoborat (17)

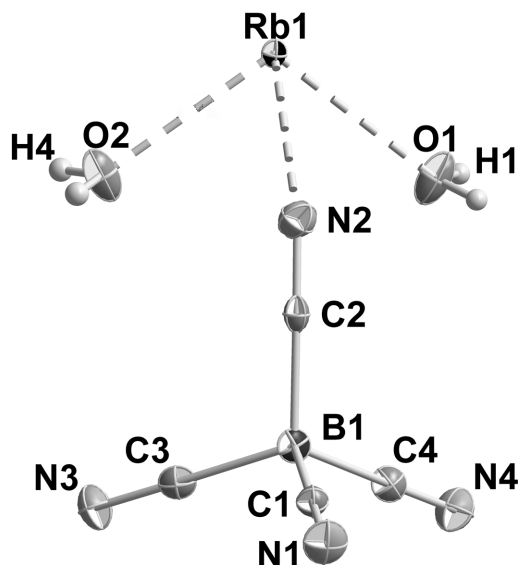


Abbildung B.54.: ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 17.: Kristallografische Daten zu $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]$.

Summenformel		$\text{RbH}_4\text{O}_2\text{BC}_4\text{N}_4$	
$F_w/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	236,38	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	0,71
T/K	123(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	60,12
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	180600
Raumgruppe	$P2_1/m$, Nr. 11	Reflexe (unab.), R_{int}	2392, 0,00
$a/\text{\AA}$	7,6530(2)	GooF on F^2	1,053
$b/\text{\AA}$	15,606(4)	R , $wR2$ [$I > 4\sigma(I)$] $1^{a,b}$	0,0971, 0,0992
$c/\text{\AA}$	7,669(2)	$R1$, $wR2$ (gesamt) a,b	0,0580, 0,0902
$V/\text{\AA}^3$, Z	800,4(4), 2	A , B^b	0,0233, 2,8938
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,466	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,811, -1,033

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P)]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

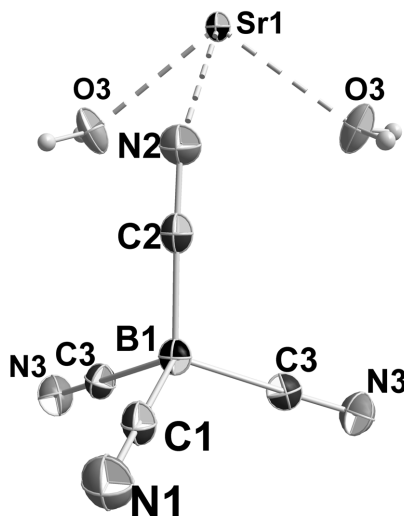
B.18. Di-aqua-strontium-di-tetracyanidoborat (18)

Abbildung B.55.: ORTEP-Plot des Kations, Anions und der Donorliganden der Verbindung $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 18.: Kristallografische Daten zu $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$.

Summenformel		$\text{SrH}_4\text{O}_2\text{B}_2\text{C}_8\text{N}_8$	
$Fw/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	353,41	$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}/\text{mm}^{-1}$	0,71
T/K	123(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	64,99
Kristallsystem	orthorhombisch	Reflexe (gesamt)	13033
Raumgruppe	$Cmcm$, Nr. 63	Reflexe (unab.), R_{int}	1573, 0,0557
$a/\text{\AA}$	7,7799(9)	GooF on F^2	1,031
$b/\text{\AA}$	13,1948(2)	$R, wR2 [I > 4\sigma(I)]$ $1^{a,b}$	0,0532, 0,0670
$c/\text{\AA}$	15,6081(2)	$R1, wR2$ (gesamt) a,b	0,0315, 0,0610
$V/\text{\AA}^3, Z$	1602,2(3), 4	A, B^b	0,0309, 0,2457
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,465	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0,403, -0,824

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

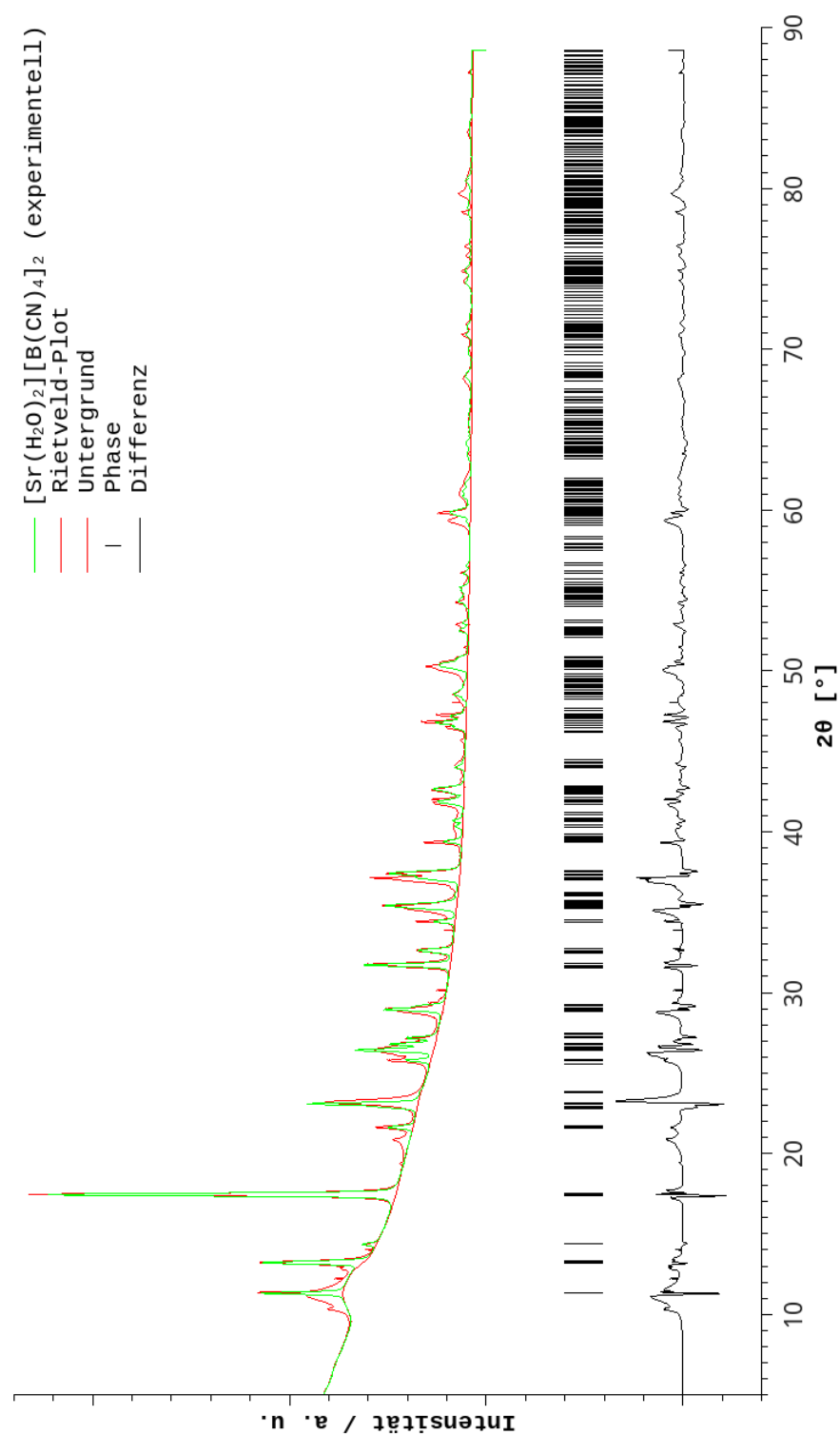


Abbildung B.56.: Pulverdiffraktogramm und aus den Einkristalldaten angepasstes Pattern für die Verbindung $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (durchschnittlicher Bragg R-Faktor = 16,2; $\chi^2 = 2,2$).

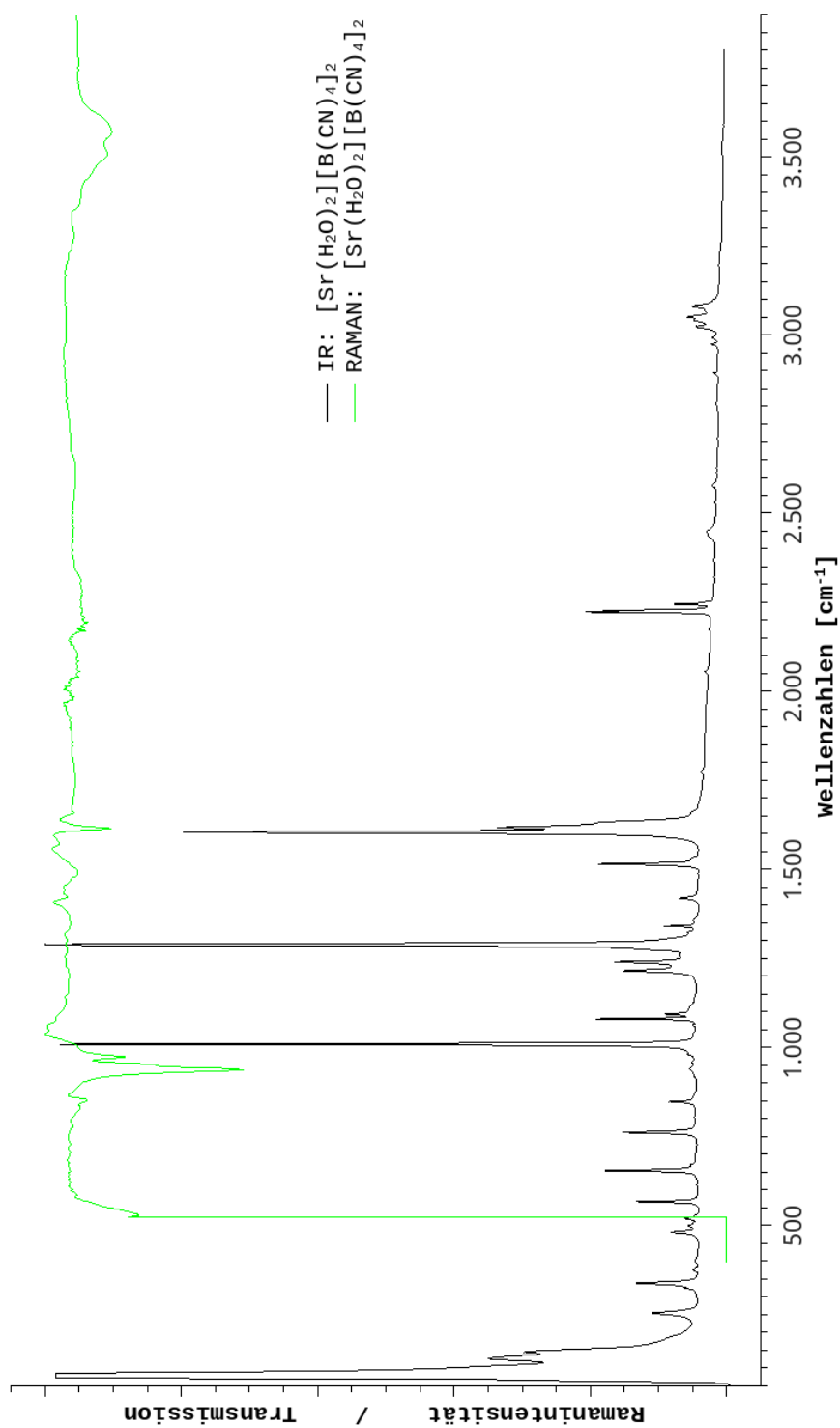


Abbildung B.57.: Experimentelles IR(ATR)-Spektrum sowie experimentell aufgenommenes RAMAN-Spektrum der Verbindung $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ im Bereich zwischen $100 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

B.19. Tri-acetonitril-strontium-di-tetracyanidoborat (19)

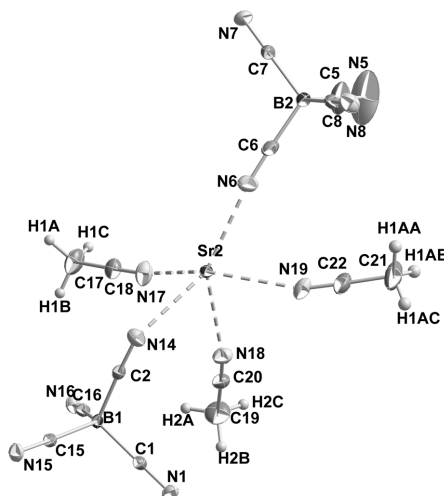


Abbildung B.58.: ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tabelle 19.: Kristallografische Daten zu $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$.

Summenformel		$\text{SrC}_{14}\text{H}_9\text{N}_{11}\text{B}_2$	
$F_w/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	440,53	$\mu(\text{MoK}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0,71
T/K	293(2)	$2\theta_{(\text{max.})}/^\circ$	65,00
Kristallsystem	monoklin	Reflexe (gesamt)	63599
Raumgruppe	$P2_1/c$, Nr. 14	Reflexe (unab.), R_{int}	13500, 0,0982
$a/\text{\AA}$	8,243(2)	GooF on F^2	1,024
$b/\text{\AA}$	15,112(3)	R , $wR2$ [$I > 4\sigma(I)$] $1^{a,b}$	0,1016, 0,1040
$c/\text{\AA}$	30,062(6)	$R1$, $wR2$ (gesamt) a,b	0,0499, 0,0889
$V/\text{\AA}^3$, Z	3744,0(1), 8	A , B^b	0,0272, 3,8614
$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,345	Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	1,350, -1,202

$$^a) R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

$$^b) w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P)]; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

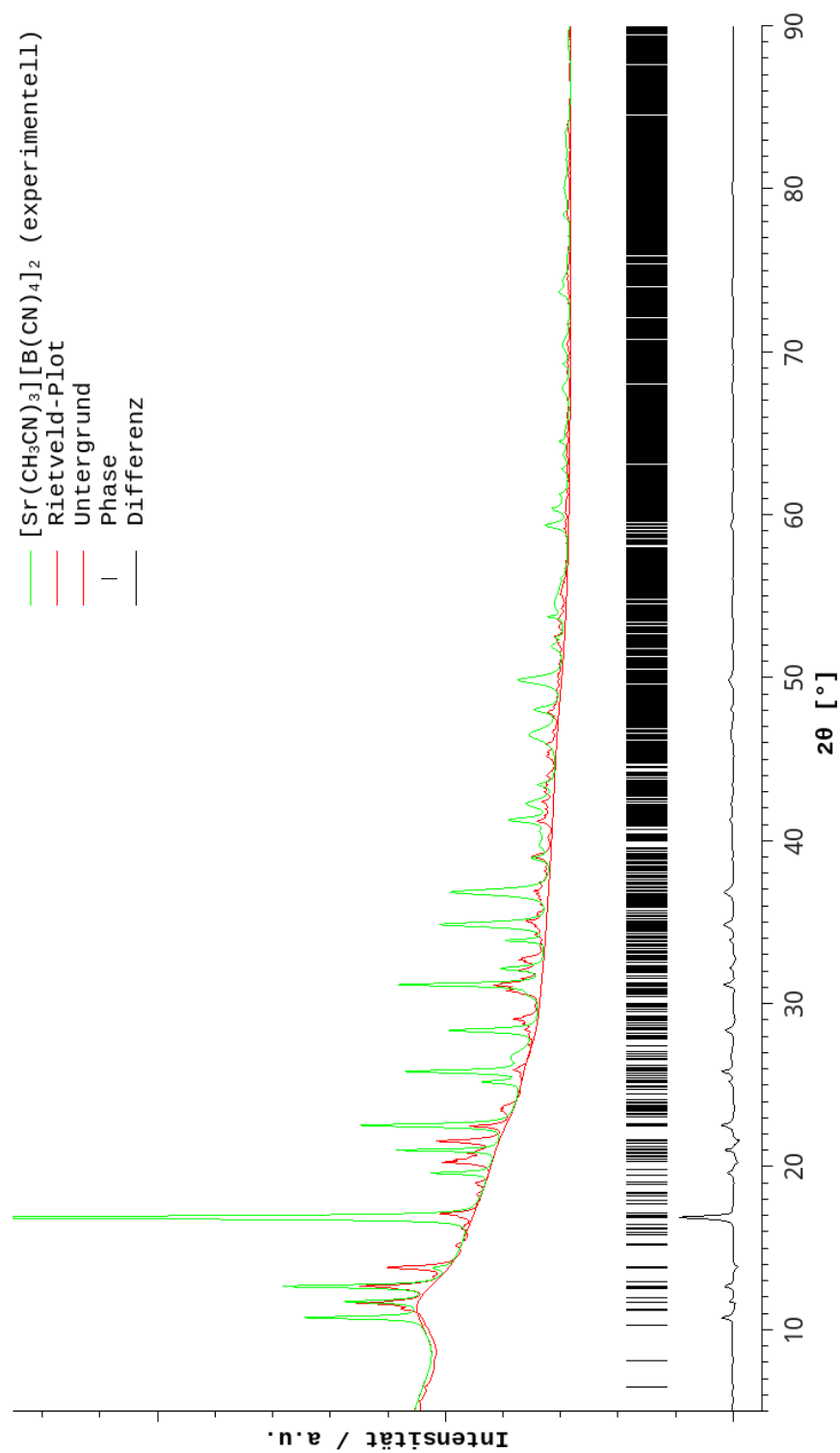


Abbildung B.59.: Pulverdiffraktogramm und aus den Einkristalldaten angepasstes Pattern für die Verbindung $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (durchschnittlicher Bragg R-Faktor = 64,9; $\chi^2 = 113,4$).

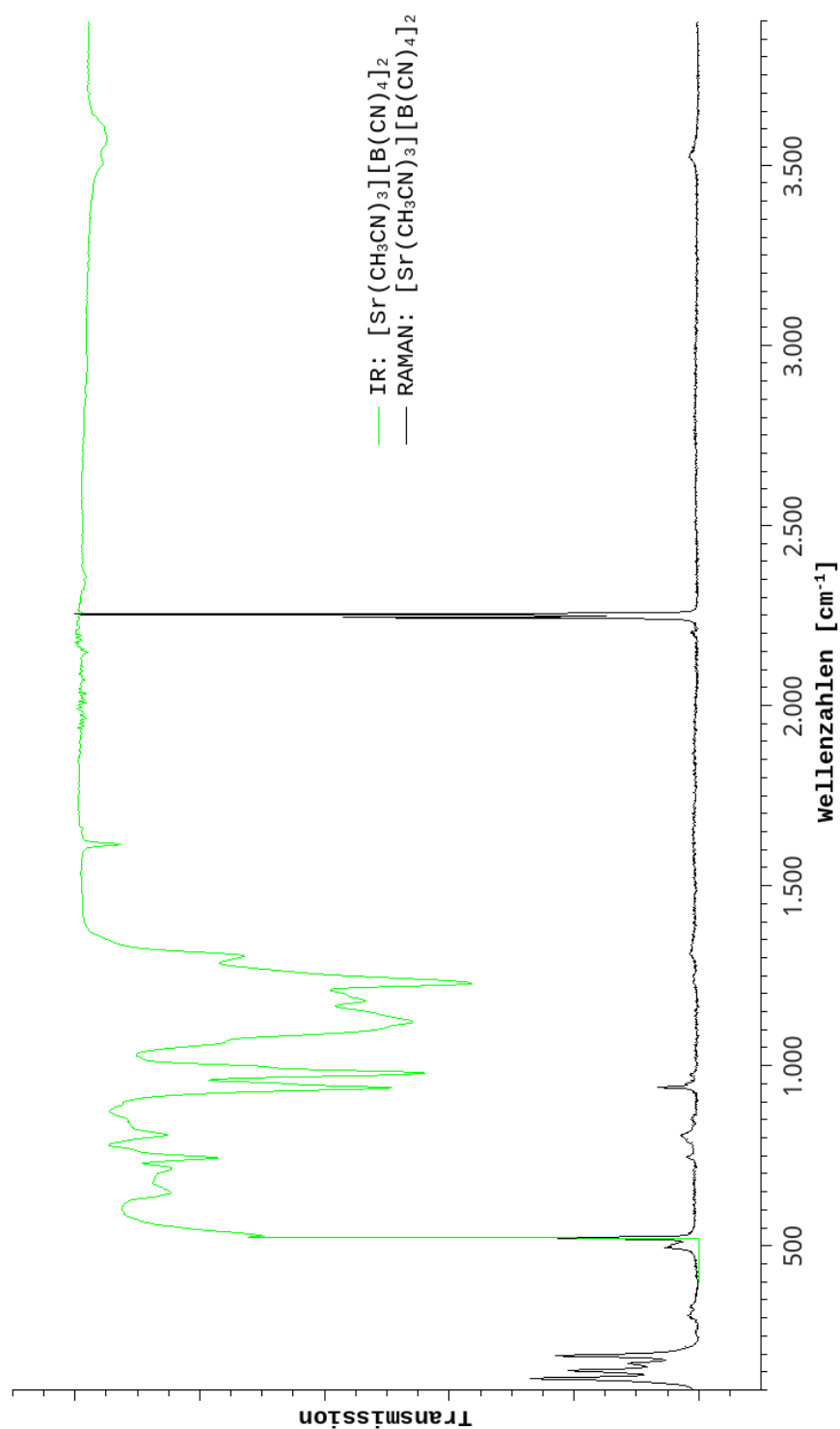


Abbildung B.60.: Experimentelles IR(ATR)-Spektrum sowie experimentell aufgenommenes RAMAN-Spektrum der Verbindung $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$ im Bereich zwischen $100 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*(7), 1074–1076.
- [2] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942.
- [3] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*(16), 2066–90.
- [4] I. M. Procter, B. J. Hathaway, P. J. Nicholls, *J. Chem. Soc. A* **1968**, *A*(1679), 1678–1684.
- [5] R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1718–1719.
- [6] J. Foley, D. Kennefick, D. Phelan, S. Tyagi, B. J. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2333–2338.
- [7] J. C. W. Chien, W.-M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570–8571.
- [8] N. J. Patmore, C. Hague, J. H. Cotgreave, M. F. Mahon, C. G. Frost, A. S. Weller, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*(9), 2088–2098.
- [9] T. Turowsky, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **1987**, *27*, 2136–2137.
- [10] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*(241), 3772–3789.
- [11] E. Y.-X. Chen, T. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.
- [12] M. Xu, S. Wenge, H. Bala, D. Shi, R. Li, Y. Zhou, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem.* **2009**, *122*(7), 2966–2973.
- [13] J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*(5), 3508–3576.
- [14] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083.
- [15] A. George, K. Tran, T. J. Morgan, P. I. Benke, C. Berrueco, E. Lorente, B. C. Wu, J. D. Keasling, B. A. Simmons, B. M. Holmes, *Green Chem.* **2011**, *13*(12), 3375.

- [16] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7732–7733.
- [17] D. Kuang, C. Klein, H. J. Snaith, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, G. M., *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*(3), 699–706.
- [18] D. Shi, Y. Cao, N. Pootrakulchote, Z. Yi, M. Xu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *122*, 17478–17485.
- [19] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*(5), 1274–1275.
- [20] S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4224–4225.
- [21] C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolskar, L. J. Mueller, *Sci.* **2000**, *289*, 101–104.
- [22] C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(7), 1796–1804.
- [23] K.-C. Kim, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*(26), 7662–7663.
- [24] T. Küppers, R. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 6462 – 6465.
- [25] A. Franken, B. T. King, J. Rudolph, P. Rao, B. C. Noll, J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 1238–1249.
- [26] I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603–4606.
- [27] T. J. Barbarich, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 289–331.
- [28] A. Bihlmeier, M. Gonsior, I. Raabe, N. Trapp, I. Krossing, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*(20), 5041–51.
- [29] A. Balducci, R. Dugas, P. L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, S. Passerini, *J. Power Sources* **2007**, *165*(2), 922–927.
- [30] O. Hammerich, B. Speiser, *CRC* **2015**, *5*(7), 263–330.
- [31] M. Kilpatrick, F. E. Luborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*(22), 5865–5868.
- [32] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405–1421.

- [33] M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*(9), 1206–1207.
- [34] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250.
- [35] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organomet. Chem.* **1991**, *10*, 840–842.
- [36] M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255–270.
- [37] Y. Zhang, W. Sun, A. M. Santos, F. E. Kühn, *Catal. Lett.* **2005**, *101*(1-2), 35–41.
- [38] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133–139.
- [39] C. Sikorska, S. Smuczyn, P. Skurski, I. Anusiewicz, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7348–7354.
- [40] R. J. H. Clark, S. Joss, M. J. Taylor, *Spectrochim. Acta* **1986**, *24a*(8), 927–928.
- [41] F. Klanberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *316*, 197–207.
- [42] W. Fraenk, T. Haberer, A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*(6), 1334–1340.
- [43] W. Fraenk, H. Nöth, T. M. Klapötke, M. Suter, *Z. Naturforsch., B* **2002**, *57*(6).
- [44] R. Haiges, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*(37), 4919–4924.
- [45] A. Hammerl, T. M. Klapo, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 906–912.
- [46] C. Grundmann, E. Beyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*(7), 1948–1949.
- [47] G. Wittig, H. Bille, *Z. Naturforsch.* **1951**, *1951*(6b), 226.
- [48] L. C. Brousseau, D. Williams, J. Kouvetakakis, M. O’Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6292–6296.
- [49] J. Blixt, J. Glaser, K. E. Berg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *117*, 5089–5104.
- [50] G. Wittig, G. Raff, *Z. Naturforsch. Sect.* **1951**, *6b*, 225–226.
- [51] R. C. Wade, E. A. Sullivan, J. R. Berschied, K. F. Purcell, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2146–2149.
- [52] J. R. Berschied, K. F. Purcell, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 624.

- [53] R. O. Hutchins, N. R. Natale, *Org. Prep. Proced. Int.* **2009**, 11(5), 201–246.
- [54] E. Bessler, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 352, 67–76.
- [55] B. Spielvogel, F. Ahmed, M. Das, A. McPhail, *Inorg. Chem.* **1984**, 23(20), 3263.
- [56] J. Emri, B. Györi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1303–1304.
- [57] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 626(2), 560–568.
- [58] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122(32), 7735–7741.
- [59] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 677–685.
- [60] E. Bernhardt, M. Finze, W. H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629(78), 1229–1234.
- [61] K. Bläsing, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016(8), 1175–1183.
- [62] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626(2), 560–568.
- [63] S. P. Smidt, N. Zimmermann, M. Studer, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4685–4693.
- [64] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**.
- [65] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 46(48), 9180–96.
- [66] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15385–15398.
- [67] A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41(5), 799–801.
- [68] D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50(47), 11050–11060.
- [69] V. Armel, J. M. Pringle, M. Forsyth, D. R. Macfarlane, D. L. Officer, P. Wagner, *Chem. Commun. (Camb)* **2010**, 46(18), 3146–8.

- [70] J.-D. Decoppet, S. B. Khan, M. S. A. Al-Ghamdi, B. G. Alhogbi, A. M. Asiri, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Energy Technol.* **2017**, 5(2), 321–326.
- [71] T. Küppers, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633(10), 1666–1672.
- [72] T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2005**, 44(4), 1015–1022.
- [73] C. Nitschke, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2011**, 50(10), 4313–4321.
- [74] M. Berkei, E. Bernhardt, M. Schürmann, M. Mehring, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1734–1740.
- [75] M. Neukirch, S. Tragl, H. J. Meyer, T. Küppers, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632(6), 939–944.
- [76] C. Nitschke, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635(3), 503–507.
- [77] G. Kopplin, A. Bernsdorf, M. Köckerling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014(2), 319–325.
- [78] C. Nitschke, M. Köckerling, E. Bernhardt, T. Küppers, H. Willner, *Dalton Trans.* **2014**, 43(19), 7128–38.
- [79] F. Falk, L. Hackbarth, S. Lochbrunner, H. Marciniak, M. Köckerling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016(4), 469–476.
- [80] F. Falk, L. Herkert, L. Hackbarth, K. Müller-Buschbaum, M. Finze, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643(9), 625–630.
- [81] A. Bernsdorf, M. Köckerling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009(29-30), 4547–4553.
- [82] H. Biltz, *De Gruyter Lehrbuch* **1991**, 1–297.
- [83] O. N. Pestova, A. G. David'yan, L. A. Myund, M. K. Khripun, *Russ. J. Gen. Chem.* **2011**, 81(8), 1583–1587.
- [84] A. Kireev, A. Pak, C. Bezuglyi, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1998**, 43(10), 1499–1503.
- [85] T. Karantassis, P. Skakellarides, *C.R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim.* **1947**, 224, 1640–1641.

- [86] E. Bessler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 38–42.
- [87] E. Spundflasche, H. Fink, H. J. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *579*, 143–148.
- [88] D. R. Buchanan, P. M. Harris, *Acta Cryst. B* **1968**, *24*, 954–960.
- [89] Z. Sun, H. Wang, H. Feng, Y. Zhang, S. Du, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*(19), 9238–9242.
- [90] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A 32*, 751–767.
- [91] T. Küppers, M. Köckerling, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*(2), 280–284.
- [92] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*(12), 2009–2015.
- [93] E. Wilke-Dörfurt, G. Balz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1927**, *159*, 197–225.
- [94] G. Brunton, *Acta Cryst.* **1968**, *B24*, 1703–1704.
- [95] S. Kumar, V. D. Mote, R. Prakash, V. Kumar, *A. Sci. Pub.* **2016**, *5*(6), 545–549(5).
- [96] H.-H. Emons, E. Janneck, G. Kabisch, K. Pollmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *511*, 148–160.
- [97] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, J. Harloff, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*(25), 8958–8970.
- [98] J. Atchekzaï, B. Bonnetot, H. Mongeot, S. Boufi, B. Frange, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*(10), 2520–2525.
- [99] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, N. Ignat’ev, V. Bernhardt-Pitchougina, E. Bernhardt, H. Willner, M. Finze, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4989–4992.
- [100] J. A. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat’ev, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*(7), 3403–3412.
- [101] R. Takahashi, H. Suzuki, S.-I. Ishiguro, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*(15), 2715–2724.
- [102] M. Fourati, Chaabouni, A. H. F., *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 3499–3504.

- [103] B. N. Oshcherin, Y. M. Sokol'skii, *Russ. J. Phys. Chem.* **1982**, 56(8), 1252–1254.
- [104] M. Bosacka, *Thermochim. Acta* **2011**, 523(1-2), 137–141.
- [105] N. Lin, Y. Han, L. Wang, J. Zhou, Y. Zhu, Y. Qian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54(12), 3822–3825.
- [106] L. Catoire, M. T. Swihart, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149(5), C261.
- [107] R. Labbow, D. Michalik, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7680–7684.
- [108] O. G. Zarubitskii, B. F. Dmitruk, *Russ. J. Appl. Chem.* **2005**, 78(7), 1070–1073.
- [109] V. A. Smirnov, A. N. Red'kin, L. G. Dubovitskaya, *Zh. Neorg. Khim.* **1985**, 30, 748–751.
- [110] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organomet.* **2010**, 29(9), 2176–2179.
- [111] J. M. Migliori, W. M. Reiff, A. M. Arif, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2004**, 43(22), 6875–6877.
- [112] Y. Filinchuk, R. Cerny, H. Hagemann, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 925–933.
- [113] F. Kotaro, A. Masahide, U. Hidehiro, *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13(5), 2060–2066.
- [114] J. K. Rasmussen, S. M. Heilmann, L. R. Krepski, *ChemInform* **1991**, 22(40).
- [115] G. Engelhardt, H. Kriegsma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 330(3-4), 155–163.
- [116] K. Wong, N. Colson, D. Steven, *J. Mol. Spectrosc.* **1984**, 104, 129–151.
- [117] M. Fleischmann, P. Hendra, A. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26(2), 163–166.
- [118] M. Sharma, E. Didelot, A. Spyratou, L. M. Lawson Daku, R. Cerny, H. Hagemann, *Inorg. Chem.* **2016**, 55(14), 7090–7097.
- [119] R. W. G. Wyckoff, *Cryst. Struct.* **1963**, 1, 7–83.
- [120] M. Schreyer, L. Guo, S. Thirunahari, F. Gao, M. Garland, *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, 47(2), 659–667.

- [121] A. Widmann, H. Kahlert, I. Petrovic-Prelevic, H. Wulff, J. V. Yakhmi, N. Bagkar, F. Scholz, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5706–5715.
- [122] J. Torres, J. Mendez, M. Sukiennik, *Thermochim. Acta* **1999**, *334*, 57–66.
- [123] V. D. Zhuravlev, A. A. Fotiev, B. V. Shul'gin, *Inorg. Mater.* **1979**, *15*, 1577–1579.
- [124] B. Neumann, C. Kroeger, H. Juettner, *Z. Elektrochem.* **1935**, *41*, 725–736.
- [125] G. Trömel, H.-J. Harkort, W. Hotop, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, *256*(5-6), 253–348.
- [126] F. H. Smith, L. H. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 1167–1184.
- [127] V. V. Kafarov, I. N. Dorokhov, V. N. Vetokhin, L. P. Volkov, *Dokl. Akad. Nauk* **1990**, *314*, 714–718.
- [128] G. Devoto, G. Jeny, *Gazz. Chim. Ital.* **1931**, *61*, 305–311.
- [129] A. L. Spek, P. van der Sluis, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 194–201.
- [130] Y. Li, W. Li, L. Zhong, C. Xu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*(41), 11894–11902.
- [131] Y. Qing, C. Jingxing, L. Tong, W. Weizhong, *Faming Zhuanli Shenqing* **2017**, 1–7.
- [132] R. S. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558–1595.
- [133] M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, (1), 1–9.
- [134] I. A. Riddell, T. K. Ronson, J. K. Clegg, C. S. Wood, R. A. Bilbeisi, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*(26), 9491–9498.
- [135] J. Mosquera, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*(6), 1812–1815.
- [136] A. G. Salles, S. Zarra, R. M. Turner, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*(51), 19143–19146.
- [137] C. J. Brown, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Chem. Rev.* **2015**, *115*(9), 3012–3035.
- [138] R. Kaminker, X. de Hatten, M. Lahav, F. Lupo, A. Gulino, G. Evmenenko, P. Dutta, C. Browne, J. R. Nitschke, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*(45), 17052–17059.

- [139] A. Jimenez, R. A. Bilbeisi, T. K. Ronson, S. Zarra, C. Woodhead, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*(18), 4556–4560.
- [140] H. Amouri, C. Desmarets, J. Moussa, *Chem. Rev.* **2012**, *112*(4), 2015–2041.
- [141] S. R. Russell, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *2002*(35), 11.
- [142] P. P. Neelakandan, A. Jiménez, J. R. Nitschke, *Chem. Sci.* **2014**, *5*(3), 908–915.
- [143] A. Chowdhury, P. S. Mukherjee, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*(8), 4064–4075.
- [144] J. D. Woodward, R. Backov, K. A. Abboud, D. R. Talham, *Polyhedron* **2006**, *25*(13), 2605–2615.
- [145] L. Dolatyari, P. Seddigi, A. Ramazani, M. G. Amiri, A. Morsali, *J. Struct. Chem.* **2013**, *54*(3), 571–576.
- [146] J. C. Tedenac, N. D. Phung, C. Avinens, M. Maurin, *J. inorg. nucl. Chem.* **1976**, *38*, 85–89.
- [147] J. Foropoulos, D. D. DesMarteau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4230–4261.
- [148] R. S. Borges, H. Ribeiro, R. L. Lavall, G. G. Silva, *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*(11), 3573–3580.
- [149] F. Agel, F. Pitsch, F. F. Krull, P. Schulz, M. Wessling, T. Melin, P. Wasserscheid, *PCCP* **2011**, *13*(2), 725–31.
- [150] L. Conte, G. Gambaretto, G. Caporiccio, F. Alessandrini, S. Passerini, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*(2), 243–252.
- [151] R. Hagiwara, K. Tamaki, K. Kubota, T. Goto, T. Nohira, *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 355–358.
- [152] J. Davies, D. Leonori, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15171–15174.
- [153] D. Mootz, H.-G. Wussow, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*(3), 1517–1522.
- [154] A. Siegesmund, A. Topp, C. Nitschke, M. Köckerling, *Chem. Select* **2017**, *2*(34), 11328–11335.

- [155] A. S. Ivanova, T. Brinzer, E. A. Roth, V. A. Kusuma, J. D. Watkins, X. Zhou, D. Luebke, D. Hopkinson, N. R. Washburn, S. Garrett-Roe, H. B. Nulwala, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 51407–51412.
- [156] Q.-S. Liu, M. Yang, P.-F. Yan, X.-M. Liu, Z.-C. Tan, U. Welz-Biermann, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 4928–4930.
- [157] K. R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68*(4), 351–356.
- [158] J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.
- [159] C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *100*, 1053–1059.
- [160] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*(1), 91–116.
- [161] E. Blasius, W. Adrian, K.-P. Janzen, G. Klautke, *J. Chromatogr.* **1974**, *96*, 89–97.
- [162] E. Blasius, K.-P. Janzen, J. Zende, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1986**, *325*, 126–128.
- [163] S. Brase, S. Dahmen, C. Popescu, M. Schroen, F. J. Wortmann, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*(21), 5285–96.
- [164] J. L. Dye, M. G. DeBacker, V. A. Nicely, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*(17), 5526–5228.
- [165] D. C. Wilson, S. Liu, X. Chen, E. A. Meyers, X. Bao, A. V. Prosvirin, K. R. Dunbar, C. M. Hadad, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*(13), 5725–35.
- [166] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, *1*, 16–26.
- [167] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *12*, 1041–1140.
- [168] M. Harada, T. Okada, *J. Solution Chem.* **2006**, *35*(12), 1645–1654.
- [169] R. G. Jonasson, G. M. Bancroft, H. W. Nesbitt, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1985**, *49*, 2133–2139.
- [170] F. H. Firsching, H. H. Mohammadzadei, *J. Chem. Eng. Data* **1986**, *31*, 40–42.
- [171] F. H. Spedding, S. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 882–884.
- [172] J. Pickhardt, H. Schumann, R. Mohtachemi, *Acta Cryst.* **1190**, *C46*, 39–41.
- [173] J. Zachara, W. Wisniewski, *J. Therm. Anal.* **1995**, *44*, 929–936.

- [174] G. Brauer, *Ferdinand Enke Verlag Stuttgart* **1975**, 1–2149.
- [175] K. Taisuke, K. Yuudai, O. Masayuki, O. Katanori, Y. Hagiwara, *Patent: Production Method Of Tetracyanidoborat Compound* **2015**, JP20110083981 20110405.
- [176] G. Simchen, S. Jonas, *J. prakt. Chem.* **1998**, 340, 506–512.
- [177] Apex-2, ver. 1.6 8, Saint, ver. 6.25a, *Software for the CCD Detector System, Bruker-Nonius Inc., Madison, WI, USA* **3002**.
- [178] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, C71(Pt 1), 3–8.
- [179] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112–122.
- [180] Crystal Impact - Dr. H. Putz and Dr. K. Brandenburg GbR, Bonn, Germany, *Diamond (vers.3.0)*, **1997-2016**.
- [181] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, (45), 849–854.
- [182] R. A. Young, *Int. Union Crystallogr. Monogr. Crystallogr.* **1993**, 5, 1–38.
- [183] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **1993**, 192, 55.
- [184] R. B. Gaussian 03, *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA* **2003**.
- [185] P. McArdle, *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, 50(1), 320–326.

Abbildungsverzeichnis

3.1. Ellipsoid-Modell des Tetracyanidoboratanions	5
5.1. Pulverdiffraktogramme der Verbindungen (1), (2) und (3)	13
5.2. Metallkationenumgebung in den Verbindungen (1), (2) und (3)	14
5.3. Packungsbild der Ionen der Verbindungen (1), (2) und (3)	18
5.4. IR-Spektrum (experimentell und berechnet) der Verbindung (1) im Bereich zwischen 2200 - 2600 cm ⁻¹	22
5.5. Indiumkationenumgebung in der Verbindung (4)	28
5.6. Packungsbild der Ionen der Verbindung (4)	29
5.7. IR-Spektrum (berechnet) der Verbindung (4) im Bereich zwischen 2400 - 2600 cm ⁻¹	30
5.8. IR(ATR)-Spektren der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung der Ver- bindungen (1), (2) und (3) mit (CH ₃) ₃ SiCN	32
5.9. Strontiumkationenumgebung in der Verbindung (5)	36
5.10. Packungsbild der Ionen der Verbindung (5)	38
5.11. Calciumkationenumgebung und Packungsbild der Ionen der Verbindung (6)	40
5.12. Packungsbild der Ionen der Verbindungen (5) und (6) mit Darstellung der Hohlraumpositionen.	41
5.13. Magnesiumkationenumgebung in der Verbindung (7)	45
5.14. Packungsbild der Ionen der Verbindung (7)	47
5.15. Magnesiumkationenumgebung in der Verbindung (8)	49
5.16. Packungsbild der Ionen der Verbindung (8)	51
5.17. Calciumkationenumgebung in der Verbindung (9)	52
5.18. Packungsbild der Ionen der Verbindung (9)	53
5.19. Metallkationenumgebung in den Verbindungen (10) und (11)	56
5.20. Packungsbild der Ionen der Verbindung (11)	57
5.21. Packungsbild der Ionen der Verbindung (12)	59
5.22. Packungsbild der Ionen der Verbindung (13)	60

5.23. Packungsbild der Ionen Verbindung (14)	65
5.24. Strontiumkationenumgebung und Packungsbild der Ionen der Verbindung (15)	66
5.25. Packungsbild der Ionen der Verbindung (15)	67
5.26. Europiumkationenumgebung und Packungsbild der Ionen der Verbindung (16)	70
5.27. Rubidiumkationenumgebung und Packungsbild der Ionen der Verbindung (17)	73
5.28. Strontiumkationenumgebung der Verbindung (18)	74
5.29. Packungsbild der Ionen der Verbindung (18)	75
5.30. Strontiumkationenumgebung der Verbindung (19)	76
B.1. ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (1)	105
B.2. Rietveld-Verfeinerung für die Verbindung (1)	106
B.3. IR- (experimentell und berechnet) und RAMAN-Spektrum der Verbindung (1)	107
B.4. IR(ATR)-Spektrum der Verbindung (1) und des nach 24 Stunden im Soxhelett über 3 Å-Molsieb in trockenem Acetonitril refluxierten (1) -Salzes	108
B.5. IR(ATR)-Spektrum der Verbindung (1) und eines mit (CH ₃) ₃ SiCN behandelten (1) -Salzes	109
B.6. ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (2)	110
B.7. Rietveld-Verfeinerung für die Verbindung (2)	111
B.8. IR- (experimentell und berechnet) und RAMAN-Spektrum der Verbindung (2)	112
B.9. IR(ATR)-Spektrum der Verbindung (2) und eines mit (CH ₃) ₃ SiCN behandelten (2) -Salzes	113
B.10. ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (3)	114
B.11. Rietveld-Verfeinerung für die Verbindung (3)	115
B.12. IR- (experimentell und berechnet) und RAMAN-Spektrum der Verbindung (3)	116
B.13. TGA-Kurve der Verbindung (3) im Temperaturbereich zwischen 25 °C - 550 °C	117
B.14. Pulverdiffraktogramm der Verbindung (3) nach 133°	118
B.15. Pulverdiffraktogramm der Verbindung (3) nach 250°	119
B.16. Pulverdiffraktogramm der Verbindung (3) nach < 350°	120
B.17. IR(ATR)-Spektren der Verbindung (3) nach 133°, 250° und < 350° . . .	121

B.18. IR(ATR)-Spektrum der Verbindung (3) und des mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ behandelten (3) -Salzes	122
B.19. ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (4)	123
B.20. IR-Spektrum (berechnet) der Verbindung (4)	124
B.21. ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (5)	125
B.22. Rietveld-Verfeinerung für die Verbindung (5) (Protokoll A)	126
B.23. Rietveld-Verfeinerung für die Verbindung (5) (Protokoll B)	127
B.24. IR(ATR)- und RAMAN-Spektrum der Verbindung (5) (jeweils für Protokoll A und B)	128
B.25. IR(ATR)-Spektren der Verbindung (5) nach unterschiedlich langer Lagerung an Luft	129
B.26. ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (6)	130
B.27. Rietveld-Verfeinerung für die Verbindung (6)	131
B.28. IR(ATR)-Spektrum der Verbindung (6)	132
B.29. IR(ATR)-Spektrum einer mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ behandelten Di-aqua-magnesium-di-tetracyandioborat-Verbindung	133
B.30. ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (7)	134
B.31. Rietveld-Verfeinerung für die Verbindung (7)	136
B.32. IR(ATR)- und RAMAN-Spektrum der Verbindung (7)	137
B.33. Pulverdiffraktogramm des Produktes aus der Umsetzung der Verbindung Tri-aqua-calcium-di-tetracyandioborat mit Pyridin	138
B.34. IR(ATR)-Spektrum des Produktes aus der Umsetzung der Verbindung Di-aqua-calcium-di-tetracyandioborat mit Pyridin	139
B.35. ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (8)	140
B.36. Rietveld-Verfeinerung für die Verbindung (8)	142
B.37. IR(ATR)- und RAMAN-Spektrum der Verbindung (8)	143
B.38. ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (9)	144
B.39. Rietveld-Verfeinerung für die Verbindung (9)	146
B.40. IR(ATR)- und RAMAN-Spektrum der Verbindung (9)	147
B.41. ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (10)	148
B.42. IR(ATR)-Spektrum der Verbindung (10)	149
B.43. ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (11)	150
B.44. IR(ATR)-Spektrum der Verbindung (11)	151
B.45. ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (12)	152
B.46. ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (13)	153

B.47.ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (14)	154
B.48.ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (15)	155
B.49.Rietveld-Verfeinerung für die Verbindung (15)	157
B.50.IR(ATR)-Spektrum der Verbindung (15)	158
B.51.ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (16)	159
B.52.Rietveld-Verfeinerung für die Verbindung (16)	161
B.53.IR(ATR)-Spektrum der Verbindung (16)	162
B.54.ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (17)	163
B.55.ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (18)	164
B.56.Rietveld-Verfeinerung für die Verbindung (18)	165
B.57.IR(ATR)- und RAMAN-Spektrum der Verbindung (18)	166
B.58.ORTEP-Plot des Kations und Anions der Verbindung (19)	167
B.59.Rietveld-Verfeinerung für die Verbindung (19)	168
B.60.IR(ATR)- und RAMAN-Spektrum der Verbindung (19)	169

Tabellenverzeichnis

3.1. Syntheserouten von $[\text{BF}_{4-n}(\text{CN})_n]^-$ -Anionen ($n = 1 - 4$).	6
3.2. Koordinationverhalten des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions und Dimensionalitäten in ausgewählten Tetracyandiboratverbindungen mit Metallkationen.	8
5.1. Ausgewählte Bindungslängen in Tetracyanidoboratverbindungen mit Me- tallkationen	16
5.2. Schwingungsspektroskopische Daten der asymmetrischen C-N Streck- schwingung und C-N Bindungslängen ausgewählter Tetracyanidoboratver- bindungen	20
5.3. DSC-Messergebnisse für die Verbindungen (1) , (2) und (3)	24
5.4. Schmelz- und Zersetzungstemperaturen Aluminium-, Gallium- und Indi- umhaltiger Salze	25
5.5. Löslichkeiten der Verbindungen (1) , (2) und (3)	26
5.6. IR- und RAMAN-Daten der Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ und HCN	35
5.7. Kristallografische Daten und Angaben zu Hohlraumvolumina zu den Ver- bindungen (5) und (6)	42
5.8. Bindungslängen und Winkelgrößen in den Verbindungen (10) und (11)	56
5.9. Schmelzpunkte Pyridinium-haltiger Verbindungen	61
5.10. Ausgewählte analytische und kristallografische Daten von Krone-Ether- Verbindungen mit dem Tetracyanidoborat-Anion	64
6.1. Koordinationsverhalten des $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ -Anions und Dimensionalitäten in den neuen Tetracyanidoborat-Salzen zwei- und dreiwertiger Kationen.	79
A.1. Verwendete Lösungsmittel, Angaben zum Hersteller, Reinheit und Trock- nungsverfahren.	81
A.2. Käuflich erworbene Chemikalien, Angaben zum Hersteller, Reinheit und Aufbereitungsverfahren.	82

A.3. Synthetisierte Chemikalien, Angaben zum Syntheseweg und Literaturstelle. 83

1.	Kristallografische Daten der Verbindung (1)	105
2.	Kristallografische Daten der Verbindung (2)	110
3.	Kristallografische Daten der Verbindung (3)	114
4.	Kristallografische Daten der Verbindung (4)	123
5.	Kristallografische Daten der Verbindung (5)	125
6.	Kristallografische Daten der Verbindung (6)	130
7.	Kristallografische Daten der Verbindung (7)	135
8.	Kristallografische Daten der Verbindung (8)	141
9.	Kristallografische Daten der Verbindung (9)	145
10.	Kristallografische Daten der Verbindung (10)	148
11.	Kristallografische Daten der Verbindung (11)	150
12.	Kristallografische Daten der Verbindung (12)	152
13.	Kristallografische Daten der Verbindung (13)	153
14.	Kristallografische Daten der Verbindung (14)	154
15.	Kristallografische Daten der Verbindung (15)	156
16.	Kristallografische Daten der Verbindung (16)	160
17.	Kristallografische Daten der Verbindung (17)	163
18.	Kristallografische Daten der Verbindung (18)	164
19.	Kristallografische Daten der Verbindung (19)	167

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit zum Thema

Neue Tetracyanidoborat-Salze zwei- und dreiwertiger Metallkationen: Synthesen, Strukturen und Eigenschaften

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen der Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, wurden unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Antje Siegesmund
Geburtsdatum	31. März 1990
Geburtsort	Schwerin
Staatsangehörigkeit	deutsch
Anschrift	Budapester Str. 78 18057 Rostock
E-Mail	antje.siegesmund@gmx.de

Ausbildungsgang

08/2018 - 02/2020	Referendariat Leonardo-da-Vinci-Campus, Nauen
01/2014 - 07/2018	Promotion Chemie, Universität Rostock
10/2008 - 09/2013	1. Staatsexamen Studium des gymnasialen Lehramts für Chemie & Biologie, Universität Rostock
08/2000 - 07/2008	Allgemeine Hochschulreife Gymnasium Pampow

Wissenschaftliche Tätigkeiten & finanzielle Förderungen

seit 08.02.2018	Nachhilfelehrerin (Chemie, Mathematik, Physik) „Schülerhilfe“, ZGS Bildungs-GmbH
-----------------	---

01.11.2017 - 31.12.2017	Werkstudentin Frauenförderung in der Wissenschaft an der Universität Rostock Professorinnenprogramm II
01.08.2017 - 31.10.2017	Werkstudentin Projekt „Neue M6-Cluster“ Deutsche Forschungsgemeinschaft
01.02.2017 - 31.03.2017	Werkstudentin Projekt „Experimentalvorlesung - Allgemeine Chemie im Nebenfach“ Fond des Prorektors für Studium, Lehre und Evaluation an der Universität Rostock
01.10.2016 - 31.12.2016	Kurzzeitstipendiatin Frauenförderung in der Wissenschaft an der Universität Rostock Professorinnenprogramm II
08.07.2013 - 30.09.2016	wissenschaftliche Hilfskraft Projekt „Qualitäts Dialog“ Studium Optimum

Schul- & Sozialpraktika

08.10.2013 - 21.12.2013	Praktikum Deutsche Botschaftsschule „Max Tau“, Oslo
23.01.2012 - 03.02.2012	Hauptpraktikum „Borwinschule Rostock“
07.08.2011 - 16.08.2011	Sozialpraktikum „Survival-Camp“, KiJu Reisen, KiJu Ferienservice GmbH
14.09.2009 - 10.10.2009	Orientierungspraktikum „Gymnasiales Schulzentrum Wittenburg“

Lehrtätigkeiten an der Universität Rostock

WS 2017/18	Betreuung Literaturpraktikant: „Metal Tetracyanidoborate Salts: Structures, Properties, and Applications“ (M. Sc.)
------------	--

WS 2016/17	Betreuung Literaturpraktikant: „Anwendungsmöglichkeiten von Tetracyanidoboratsalzen“ (M. Sc.)
WS 2016/17	Betreuung Forschungspraktikant: „Synthesis and Structural Characterisation of New Divalent Metal Tetracyanido-borate Salts With Organic Donor Ligands“ (M. Sc.)
WS 2015/16	Vertretung der Vorlesung „Allgemeine Chemie“ (B. Sc.)
WS 2014/15 - WS 2016/17	Durchführung des Hauptpraktikums: „Kaliumtetracyanido-boratsynthese“ (M. Sc.)

Sonstiges

EDV-Kenntnisse	Windows & Linux (Ubuntu) Microsoft Office & InDesign TYPO3 & L ^A T _E X
Sprachkenntnisse	Englisch in Wort und Schrift Latein in Wort und Schrift
Fahrerlaubnis	Klasse B

Publikationsbeiträge

A. Siegesmund, A. Topp, C. Nitschke, M. Köckerling, „Low Melting Tetracyanidoborate Salts with Alkyl-, Arylammonium, and Pyridinium Cations: Syntheses, Structures, Properties.”, *Chem. Select*, **2017**, 2(34), 11328-11335, DOI: 10.1002/slct.201702328.

Buchbeiträge / Review

A. Siegesmund, and M. Köckerling, „Hexanuclear Chalcogenide-Supported Rhenium Cluster Compounds: Structures, Properties, and Applications”, in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, **2016**, S. 1-13, ISBN 9780124095472, DOI:10.1016/B978-0-12-409547-2.11274-0.

Kongressbeiträge - Poster

A. Siegesmund, G. Behrendt und M. Köckerling, "Two routes to new anhydrous alkaline earth metal tetracyanidoborate salts", **2017**, *The 16th European Conference on Solid State Chemistry - University of Strathclyde*.

A. Siegesmund und M. Köckerling, "Tetracyanidoborate salts with the trivalent cations Al^{3+} , Ga^{3+} , and In^{3+} ", **2016**, *International Conference on Ionic Liquids Priority Program 1708 - Material Synthesis near Room Temperature*.

A. Siegesmund und M. Köckerling, "Tetracyanidoborate salts with the trivalent cations Al^{3+} , Ga^{3+} , and In^{3+} ", **2016**, *Wöhler-Tagung 2016*.

Kongressbeiträge - Vortrag

A. Siegesmund, "Thermische Untersuchungen an Tetracyanidoboratsalzen", **2015**, *Nord-deutsches Doktoranden Kolloquium*.

Danksagung

Zu großem Dank bin ich Herrn Prof. Dr. Martin Köckerling für das in mich gesetzte Vertrauen und die Aufnahme in seinen Arbeitskreis verpflichtet. Das Ziel ligand-freie Metallverbindungen mit dem Tetracyanidoboratanion zu realisieren, stellte sich als eine Aufgabe heraus, die fortwährend neue Methodiken und Ideen für Reaktionsmechanismen erforderte. Die vielen fachlichen Diskussionen und die mir gewährte wissenschaftliche Freiheit in den Laboratorien waren dabei unablässlich und trugen maßgeblich der Ziel-findung bei.

Dr. Alexander Villinger sei für die Bereitstellung der Einkristalldiffraktometrie sowie der Hilfe bei kristallographischen Problemen gedankt. Ohne Ihn wäre so mancher Zwilling in dem Berg an Daten unverfeinert geblieben.

Der gesamten analytischen Abteilung und den Mitarbeitern aus den Werkstätten des Instituts für Chemie sei für die Durchführung der Analysen gedankt. Allen voran Herrn Dr. Dirk Michalik für die Einführung in die NMR-Spektroskopie und die Aufnahme und Diskussion von ^7Li -NMR Spektren, die zu diesem Zeitpunkt noch für uns alle Neuland waren. Ebenfalls dank ich Frau Dipl.-Chem. Silvia Berndt für die schnellen Durchführungen der ICP-OES Analysen an meiner Tetracyanidoboratsäure.

Frau Dr. Ursula Bentrup aus dem LIKAT danke ich für die unkomplizierte Zusammenarbeit und der Durchführung der Massenspektrometrie-Analysen an meinen ILs.

Dem Förderprogramm des Bundes und der Länder „Professorinnenprogramm II“ danke ich für ein Überbrückungsstipendium.

Vom ganzen Herzen Danke ich all den Menschen, die mir auf meinem Weg so sehr geholfen haben. Philipp Thiele lehrte mich geduldig den Umgang mit den Laborgeräten sowie das präparative Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre. Herr Dr. Arne Pigorsch so-

wie Herr Daniel-Holger Weiß hatten immer ein offenes Ohr und für jegliches Problem eine praktische Lösung parat. Ohne Herrn Jonas Jablonski, hätte kein PC in meiner Anwesenheit überlebt und meine LATEX-Dokumente hätten noch heute mit „Prozess endet mit Fehlern“ geendet.

Ich danke dem allwissenden Jonas König. Die aus den Diskussionen gewonnenen Anregungen waren unverzichtbar für die Beendigung dieser Arbeit.

Herzlichen Dank gilt auch meinen Büromitgliedern Eric Sperlich und Fanni Falk für die lustige, freundliche und lockere Atmosphäre.

Arbeitskreisübergreifend möchte ich Herrn René Labbow sowie Herrn Dr. Jonas Bresien für die vielen Diskussionen, Ideensammlung und Hilfestellungen danken.

Institutsübergreifend danke ich den Biologen und Biologinnen von nebenan. Die unzähligen Kaffeepausen und die etwas andere Sichtweise auf meine Forschung haben mich nicht nur zum Lachen gebracht sondern auch so manche Krisen überwinden lassen.

Frau Katharina Täufert, Dr. Susanne Thümecke und Dr. Anja Holzhausen danke ich für die Rechtschreib- und Grammatikkontrolle meiner Arbeit.

Mein persönlicher Dank gilt meiner Familie für ihre Unterstützung und ihr Verständnis während meines gesamten Studiums.

FINIS